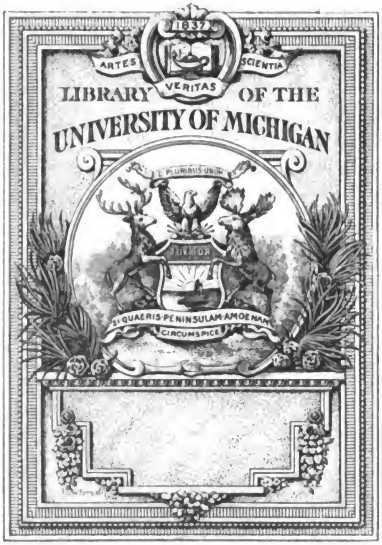
ARCHIV DER PHARMAZIE UND BERICHTE DER DEUTSCHEN PHARMAZEUTISCHEN GESELLSCHAFT

Digitized by Google



Digitized by Google

Chemistry Library
R5
1
.A89
v.165-16

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

XIII. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1863.

Digitized by Google

22026

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXV. Band.
Der ganzen Folge CLXV. Band.

Unter Mitwirkung der Herren
v. Albert, G. Bley, Geiseler, Göppert, Hadelich, Husemann, Kemper, Körner, Löhr, Meurer, Peckolt, Rammelsberg, Wigand, Will, Wittstein

herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

Walz'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1863.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie. Seite

Die Soolquelle bei Heldrungen in der goldenen Aue in Thüringen; von Dr. L. F. Bley und Gustav Bley..... 1

Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens und das Schwefeleisen der Meteoriten; von C. Rammelsberg..... 11

Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Roheisens; von Demselben..... 23

Versuche zur Auffindung eines leichten, sichern und schnellen Verfahrens, die thierische Milch auf ihren Handelswerth zu prüfen; von Dr. G. C. Wittstein (Schluss)..... 26

Ueber die Löslichkeit des gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natrons in Wasser; von G. C. Wittstein... 43

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Vorkommen von Kohlenkalk-Petrefacten in Oberschlesien; von Carl v. Albert aus Bernburg, d. Z. in Berlin..... 46

Bemerkung über die warzenförmige Oberflächenform des Copals; von Prof. Dr. H. R. Göppert in Breslau..... 53

III. Monatsbericht.

Dicyandiamid S. 55. — Allophansäure 56. — Selbstzersetzung der wasserfreien Blausäure 57. — Pfirsichblattwasser statt Kirschlorbeerwasser 57. — Kalium-Eisen-Kupfercyanür 58. — Methionsäure 58. — Ueber den Salpetrigsäure-Aether 58. — Bereitung des Salpetersäureäthers 59. — Ueberchlorsäure-Aether 60. — Sulfokohlensäure-Aethyläther und Sulfokohlensäure-Aethylglycoläther 60. — Zersetzung des Essigäthers u. s. w. durch wasserfreie Alkalien 61. — Sulfide der Alkoholradicale 62. — Doppelsulfide der Alkoholradicale 62. — Verbindungen der Doppelsulfide der Alkoholradicale mit Jodiden 62. — Xanthinsäureverbindungen 63. — Triäthylphosphinoxyd 63. — Einwirkung des Phosphoroxychlorids

Digitized by Google

Seite

auf die trocknen Salze organischer einbasischer Säuren 64. — Pinacolin 64. — Zersetzung der Oxalsäure durch das Sonnenlicht 65. — Oxaminsäure 65. — Glycolamid 66. — — Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure 66. — Jodpropionsäure 67. — Umwandlung der Glycerinsäure in Acrylsäure 67. — Butylchlorür 67. — Verbindungen des Valerals mit Säuren 68. — Cimicinsäure 69. — Umwandlung der Citronen-, Butter- und Baldriansäure, mit Rücksicht auf die künstliche Bildung von Bernsteinsäure 70. — Uvitinsäure 71. — Ueber die Verfälschungen der ätherischen Oele 71. — Ueber einige Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer 73. — Umwandlung des Anilins in Benzoësäure 74. — Umwandlung von Nitrobenzol in Benzol und Ammoniak 75. — Zur Kenntniss der Pikrinsäure 75. — Rother Farbstoff aus dem Kreosot 76. — Nitronaphtalin, Naphtylamin und deren gefärbte Derivate 76. — Künstliches Alizarin 78. — Darstellung von Farben aus Dinitronaphtalin 78. — Bereitung eines violetten Farbstoffs aus Naphtylamin 79. — Morin und Moringerbsäure 80. — Manna des Sinai 81. — Manna von Kurdistan 81.

IV. Literatur und Kritik 82

Anzeige einer Bezugsquelle von reinem kohlensauren Kali 96

Zweites Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ansichten über die Abfassung einer Pharmacopoea germanica; von Dr. L. F. Bley und Dr. Th. Geiseler..... 97

Ueber die Bestandtheile des Guajakharzes; von W. Hadelich 107

Zur Kenntniss der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs; von H. Will und W. Körner..... 132

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Brasilianische Industrie-Ausstellung 145

III. Monatsbericht.

Quantitative Bestimmung der Stärke S. 159. — Stärke in unreifen Früchten 160. — Ueber den in den sauren Früchten enthaltenen Zucker 162. — Caramelan 164. — Um-

Digitized by Google

Seite

wandlung des Zuckers in Mannit 165. — Identität von Melampyrin und Dulcit 165. — Aepfelsaure Magnesia 165. — Vorkommen von Salzen und krystallinischen Stoffen in den Extracten 166. — Ueberführung des Cinchonins in eine dem Chinin isomere Base 169. — Anisöl-Chinin 169. — Berberin 170. — Theïngehalt des Paraguay-Thees 170. — — Zersetzung des Caffeïns 171. — Solanicin 171. — Ceratophyllin 172. — Kreatinin 173. — Sarkosin 174. — Cholin 174. — Künstliche Bildung des Taurins 174. — Cholesterin, im Pflanzenreiche aufgefunden 175. — Analyse einer verfälschten Butter 176. — Einwirkung des Chlorzinks auf die Seide 177. — Löslichkeit der Seide im Kupferoxyd-Ammoniak 177. — Das Mikroskop zur Erkennung des menschlichen Blutes bei gerichtlichen Untersuchungen 178. — Verhalten des Blutfarbstoffes im Spectrum des Sonnenlichtes 179. — Beobachtungen über die Blutkrystalle 183.

IV. Literatur und Kritik 190

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Analysen von Fluss- und Quellwässern Thüringens; mitgetheilt von Prof. Dr. H. Ludwig in Jena 193

Zur Kenntniss der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs; von H. Will und W. Körner (Fortsetzung und Schluss) 214

Ueber den Sitz der Alkaloide in der Chinarinde; von Professor A. Wigand 225

Chiningehalt ostindischer China-Rinden und -Blätter 249

Reduction der Kupferlösung durch Dextrin; von Dr. R. Kemper 250

Notiz über Entfärbung des Jodamylums; von Demselben 252

II. Monatsbericht.

Mehratomige Harnstoffe S. 255. — Harnsaures Natron 256. — Darstellung des Murexids 256. — Oxydation durch Alloxan 257. — Hydantoin 257. — Gehalt des Harns an Hippur- und Harnsäure 258. — Alkapton 258. — Vorkommen des Ammoniaknitrats in thierischen Flüssigkeiten 259. — Krystallisirter phosphorsaurer Kalk 260. — Ueber die scharfe Flüssigkeit in den Drüsen der Kröte 260. — Ueber die sog. Haarballen aus den Gedärmen der Wiederkäuer 260. —

Digitized by Google

Seite

Ueber die Bestimmung des Gehaltes an Leimsubstanz in den Leimsorten von Risler-Beunat 261. — Verhalten des Kaliumplatincyanürs zum thierischen Organismus 262. — Ueber die in Nordamerika gebräuchlichen Heilmittel gegen den Schlangenbiss 262. — Vergiftungsfall mit den Beeren des Solanum pseudo-capsicum 264. — Auffindung des Strychnins bei Vergiftungen und den Einfluss des Morphiums in Verdeckung der Farbenreaction 264. — Zur Erkennung des Strychnins 265. — Ueber Einrichtung von Behältern, welche durch die meisten sauren und alkalischen Flüssigkeiten nicht angegriffen werden 265. — Verfahren der Fabrikation von Salpeter, Seignettesalz, chemisch reinem Weinstein, Weinsäure, schwefelsaurem Kali und Natron in Einer Folge 266. — Bereitung von Aetznatron aus Chilisalpeter 268. — Darstellung des Natrum carbonic. pur. aus käuflicher Soda 268. — Verfahren der Gewinnung von reinem Kochsalz und von Chlorkalium aus den Salzmutterlaugen 269. — Salpeterprobe 270. — Neuer Cement 271.

III. Literatur und Kritik 272

Bibliographischer Anzeiger 277

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXV. Bandes erstes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Die Soolquelle bei Heldrungen in der goldenen Aue in Thüringen;

von

Dr. L. F. Bley und Gustav Bley*).

In der Preussischen Provinz Sachsen im ehemaligen Fürstenthum Querfurt, welches aus den Aemtern Querfurt, Jüterbogk, Dahme, Heldrungen und Burg bestand, welche zum Erzstifte Magdeburg gehörten, im Prager Frieden aber als Fürstenthum an Sachsen, 1815 aber an Preussen fielen, liegt der Ort Heldrungen an der Schmücke, mit einem alten Schlosse, in welchem einst Thomas Münzer gefangen gehalten wurde. In der Nähe von Heldrungen findet sich die Soolquelle, welche Gegenstand der chemischen Untersuchung geworden ist.

Diese Soolquelle steht sicher im Zusammenhange mit den übrigen Soolquellen in Thüringen, welche Ausflüsse sind von grossen Steinsalzlagern, die nach Karsten**) der südöstlichen Hälfte des grossen norddeutschen

*) Im Herbste 1862 wurde der Erstgenannte von dem Besitzer der Soolquelle in Heldrungen, Herrn Walther in Braunschweig, ersucht, eine chemische Analyse dieses Wassers vorzunehmen, welchem Gesuche derselbe in der Art entsprochen hat, dass diese chemische Untersuchung mit dem ihm in verkorkten Flaschen übersandten Wasser in seinem Laboratorium unter seiner Aufsicht von seinem Sohne, dem Apotheker Gustav Bley, ausgeführt ward.

**) Karsten's Archiv für Mineralogie, Geognosie und Bergbau 1842, Bd. 16, S. 541. Ueber die Auffindung des Steinsalzes in den niedersächsich-thüringischen Provinzen.

Digitized by Google

Beckens angehören, welches nach Westphalen hin noch nicht genau in der Begrenzung bekannt, aber, nach Veltheim, durch den Harz in zwei Hälften gespalten wird, den Magdeburg-Halberstädtischen und den Thüringischen Antheil. Das letztere Becken wird durch den Kyffhäuser in mehrere Theile geschieden, als in das südthüringische Becken, wohin Artern, Frankenhausen, Rossleben, Wendelstein und also auch Heldrungen gehören. Man unterscheidet hier wieder eine nördliche und eine südliche Mulde. Bei Stotternheim, zwei Stunden von Erfurt, ist das Steinsalzlager 1174 Fuss unter Tage oder 635 Fuss unter dem Ostseespiegel erbohrt worden, während es in Buffleben 677,5 Fuss unter Tage steht, unter Muschelkalk und Gyps, wie bei Stotternheim. Das Nordthüringer Becken oder das Mannsfeldisch-Sächsische, in welchem bei Seeburg der süsse und salzige See zum Vorschein kommen, kann als in zwei Theile gespaltet betrachtet und Halle und wohl auch Dürrenberg der südlichen Mulde zugerechnet werden.

In dem Magdeburg-Halberstädtischen Becken liegt nun Stassfurth, dessen Boden schon seit langer Zeit als ein grosser Salzmagazin bekannt, welches durch seine reiche Soole von 17,75 Proc. ausgezeichnet, Gegenstand neuer Forschungen geworden ist. Im April 1839 wurden die Bohrversuche begonnen, welche bei einer Tiefe von 790 Fuss die ersten Spuren von Steinsalz nachwiesen und bei 1851 Fuss Tiefe ein Salzlager aufschlossen, dessen Mächtigkeit bis zu 1024 Fuss $8^1/_2$ Zoll ermittelt ist, ohne dass die Grenze erreicht wurde, indem die Bohrversuche nicht weiter fortgesetzt worden sind. Ganz in der Nähe von Stassfurth ist im Herzogthum Anhalt ebenfalls ein Steinsalzlager erforscht und zwar in einer Tiefe von 454 Fuss, so mit $372^1/_2$ Fuss weniger tief, als bei Stassfurth*). —

*) Dr. E. Reichardt: Das Steinsalzbergwerk Stassfurth bei Magdeburg und Acten der K. Leopoldinisch-Carolinischen Akademie der Naturforscher, 1860.

Digitized by Google

Die Heldrunger Quelle gehört unstreitig in das Gebiet des südthüringischen Beckens. Was uns über die Quelle selbst mitgetheilt worden ist, besteht in folgenden Notizen: Dieselbe liegt $^1/_4$ Stunde von Schloss Heldrungen, sie entspringt im Waldreviere in einem kleinen flachen Thale, welches von drei Seiten geschützt ist und in der Richtung nach Nordost mündet. Auf einem der Bergrücken sieht man bei heiterem Himmel Erfurt mit seinen Festungswerken. Nach Nordwest breitet sich das fruchtbare Unstrutthal aus. Etwa eine halbe Stunde entfernt erheben sich die Reste der ehemaligen Sachsenburg, etwas weiter nach Norden ragen die Thürme der Rothenburg und des Kyffhäuser über die bewaldeten Höhen hinweg. Nach Ost und Südost schliessen dieses Panorama bewaldete Bergketten.

Der Grund der Quelle ist 52 Fuss rheinisch tief abgebohrt, das Wasser tritt in einem Standrohre zu Tage und läuft aus. Der Zuflusss liefert in einer Minute 7 Quart preussisch.

Die Temperatur des Wassers war bei 10^0 R. Lufttemperatur nur $+ 9^0$ R.

Ueber die medicinische Wirksamkeit sind folgende Fälle mitgetheilt:

1) Bei einer Frau von 73 Jahren, welche 7 Jahre lang an einem hartnäckigen Augenübel gelitten und in den beiden letzten Jahren nahezu erblindet gewesen, hat der innerliche Gebrauch der Quelle, nach ärztlichem Rathe, täglich zu $^1/_3$ Quart von Ende Sommers bis Mitte December so günstig gewirkt, dass das Augenübel vollständig gewichen ist, ohne ungünstige Zufälle herbeizuführen.

2) Bei einem 4jährigen Knaben, der durch Erbschaft von seiner Mutter an einem Flechtenübel litt, so dass der ganze Körper davon bedeckt war, wozu sich noch Verdunkelung eines Auges gesellte, ist nach dem Verbrauche von 18 Flaschen dieses Wassers diese traurige Krankheit vollkommen verschwunden.

Digitized by Google

3) Zwei Kinder von 8 bis 10 Jahren, welche mit scrophulöser Augenentzündung behaftet waren, sind nach dem Gebrauche von diesem Augenleiden befreit worden.

4) Eine Frau, welche in Folge einer Entbindung an einem offenen Beinschaden leidend war, sahe dieses Uebel mehr und mehr sich mindern und hofft baldige vollständige Genesung.

Chemische Analyse.

Das zur Untersuchung bestimmte Wasser, welches in gut verstopften Glasflaschen uns übersandt war, zeigte sich bis auf einen ocherigen Absatz klar und geruchlos. Es wurde im Wasserbade, in vorher gewogener Menge, eingedampft, das Salz getrocknet und so die festen Bestandtheile des Brunnens bestimmt. Nachdem die qualitative Analyse die Anwesenheit von Natron, Kalk, Eisenoxyd, Talkerde, Lithion, Strontian, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor und Brom (letzteres, wie Lithion und Strontian, in einer grossen Menge Salz) dargethan, wurde die quantitative Analyse nach dem gewöhnlichen Gange ausgeführt. In einer bestimmten Menge wurde in filtrirter Lösung durch oxalsaures Kali der Kalk gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, schwach geglüht und als kohlensaurer Kalk in Rechnung gebracht, im Filtrate die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt, mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah als schwefelsaurer Baryt. Das Chlor wurde als Chlorsilber bestimmt. Das Eisenoxyd hatte sich, da das Wasser längere Zeit auf Flaschen gelagert hatte, in Form von Hydrat abgeschieden, wurde durch Filtriren getrennt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, es zeigte sich vollständig rein. Der Natrongehalt des Wassers wurde ermittelt nach Liebig, indem dasselbe durch Verdampfen concentrirt, mit Barytwasser alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft wurde. Der Rückstand ward geglüht, in Wasser gelöst, die Lösung

Digitized by Google

filtrirt, aus derselben durch kohlensaures und kaustisches Ammoniak der Barytüberschuss entfernt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Die Bestimmung der Kohlensäure geschah in Form von kohlensaurem Baryt, welcher vom erhaltenen schwefelsauren Baryt durch Salpetersäure getrennt wurde. Zur Auffindung des Broms wurde eine grosse Menge concentrirten Mineralwassers durch Auskrystallisiren so viel als möglich vom Kochsalz befreit, die gewonnene Mutterlauge mit Chlorwasser und Aether versetzt und durch Vergleichung der Farbe der so erhaltenen ätherischen Bromlösung mit einer Lösung von Brom in Aether von bestimmtem Gehalt festgestellt.

Zur Bestimmung des Lithions wurde die mit Aether behandelte Lösung von der Brombestimmung verwendet. Dieselbe wurde so viel als möglich eingedampft, das sich ausscheidende Salz entfernt und der Rest schliesslich eingetrocknet. Das trockne Salz wurde mit einem aus gleichen Theilen wasserfreien Aethers und Alkohols bestehenden Gemisch behandelt, welches nach dem Verdampfen das Chlorlithion gab, das schwach geglüht und gewogen wurde. Das so erhaltene Chlorlithion wurde mit Alkohol übergossen und die Lösung angezündet, wobei die rothe Lithionflamme sehr deutlich erkennbar war.

Versuche zur Auffindung von Strontian wurden angestellt mit dem bei der Bestimmung des Broms erhaltenen Salze. Dieses wurde in Wasser gelöst und heiss mit kohlensaurem Natron gefällt und das Präcipitat in Salpetersäure zur Lösung gebracht, die Lösung eingedampft und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Die nun zurückbleibende höchst geringe Menge Salz wurde mit Alkohol übergossen, angezündet und während des Brennens umgerührt, wobei die Strontianflamme deutlich hervortrat.

Digitized by Google

Das Wasser enthält in 1 Pfunde von 7680 Gran:

Chlornatrium	77,400
Schwefelsauren Kalk	2,503
Chlorcalcium	3,543
Chlorlithium	0,008
Eisenoxyd	0,172
Chlormagnium	1,435
Brommagnium	0,009
Kohlensauren Kalk	0,567
Schwefels. Strontian	Spur
	85,638.

Spec. Gewicht ..... = 1,007.

Gehalt des Soolbrunnens zu Schloss-Heldrungen:

In 10,000 Gran:		
Chlornatrium	100,781	Gran
Schwefelsauren Kalk	3,259	„
Chlorcalcium	4,613	„
Chlorlithium	0,010	„
Eisenoxyd	0,224	„
Chlormagnium	1,869	„
Brommagnium	0,011	„
Kohlensauren Kalk	0,736	„
Schwefels. Strontian	Spuren	
	111,503.	

Zum Vergleiche der Soolquellen in Thüringen, der Provinz Sachsen und in Anhalt sind die Resultate über deren chemischen Gehalt in den beigegebenen Tabellen zusammengestellt.

Digitized by Google

Salzungen in 10000 Theilen	Trinkquelle nach Bernhardi	Bernhards-brunnen nach Bernhardi	Bernhards-brunnen nach Wackenroder im J. 1844	2. Bohrbr. nach Wöhler	3. Bohrbr. nach Wöhler	Mutterlauge nach Wöhler	Mutterlauge nach Bernhardi	Mutterlauge nach Wacken-roder
Chlornatrium	304,01	2617,7	2555,1	2565,0	416,499	976,17	2145,04	1576,1
Chlorkalium	1,153	3,256	23,56	—	—	289,78	65,37	94,9
Chlormagnium	6,66	0,33	—	31,336	8,52	1720,262	473,21	1067,9
Chlorcalcium.....	1,33	—	—	2,565	4,163	—	—	72,3
Schwefelsaures Kali ..	—	—	(13,18)**	8,644	3,513	118,9	—	—
Schwefels. Magnesia..	—	4,22	12,36	—	—	—	16,15	—
Schwefels. Kalk.....	8,29	42,96	7,11	40,714	8,286	—	31,49	3,0
Kohlens. Kalk	0,52	0,54	11,145	1,119	2,124	—	—	—
Kohlens. Eisenoxydul.	Spur	0,254	—	0,75	0,106	—	—	—
Kieselerde.....	0,32	0,26	4,0	0,75	Spur	—	—	—
Brommagnium	Spur	(0,122)*	(586)***	0,341	—	27,926	3,844	8,8
	323,0	2669,4	2642,3	2650,0	443,21	3133,0	2737,0	2823,0

* mit Brom, Jod, Lithium, Thon, Mangan.
** Schwefelsaures Natron.
*** Bromnatrium.

Digitized by Google

Kösen in 10000 Theilen	Soole I. nach Heine	Soole II. nach Heine	Mutterlauge nach Heine
Chlornatrium	434,3	274,1	1563,2
Chlormagnium	—	—	648,2
Schwefels. Kali	3,1	3,0	361,4
„ Natron	2,8	14,1	—
„ Magnesia	10,3	7,6	475,9
„ Kalk	43,8	33,4	—
Kohlensauren Kalk	1,4	2,1	—
Eisenoxyd	0,1	0,1	—
Bromkalium	—	—	11,3
	495,8	334,4	3060,0.

Frankenhausen in 10000 Theilen nach Kromayer 1862:

Chlonatrium	2496,0
Chlormagnium	34,6
Chlorcalcium	0,1
Chlorlithium	0,1
Chloraluminium / Eisenoxydul	0,9
Schwefels. Kalk	41,8
„ Kali	12,6
„ Natron	6,7
„ Strontian	0,3
Phosphorsäure	Spur
Kohlensäure	7,2
Brommagnium	0,1
Kohlensaures Natron	—
	2600,4.

Halle in 10000 Theilen	Mutterlauge A. nach Heine		Mutterlauge B. nach Heine	Mutterlauge nach Heintz	Badesalz nach Baer
Chlornatrium	649,4		691,6	1851,5	183,0
Chlorkalium	491,4		430,5	578,2	369,5
Chlormagnium	1269,5		1285,6	4864,0	3114,0
Chlorcalcium	535,0		585,1	2295,8	1531,3
Chloraluminium	4,2		4,2	—	—
Schwefels. Kalk	9,6		5,3	29,3	18,6
Kohlens. Kalk	—		—	3,6	2,3
Eisenoxyd	—		—	24,8	15,8
Bromkalium	127,0	bis	131,0	—	—
Brommagnium	—		—	148,10	79,92
Bromaluminium	—		—	6,16	13,57
Jodaluminium	—		—	4,54	2,51
Kieselerde	0,8		1,8	7,2	4,6
Organische Stoffe	—		—	16,8	10,7
Humins. Kali	—		—	36,8	23,49
„ Kalk	—		—	—	—
	3087		3135	9967	6369

Digitized by Google

Halle und **Wittekind** b. H. in 10000 Theilen	Wittekind Trinksoole nach Steinberg	Wittekind Badesoole nach Steinberg	Wittekind Soole nach Steinberg	Wittekind nach Erdmann	Haakebrunn nach Heine	Gutjahr nach Heine	Wittekind nach Marchand 1849
Chlornatrium.....	300,07	310,5	307,88	354,54	735,6	1771,8	87,48
Chlorkalium.....	—	—	—	—	16,2	16,6	(55)*
Chlormagnium.....	8,51	6,1	3,93	7,41	46,7	40,6	(52)**
Chlorcalcium.....	6,07	4,09	3,95	3,96	17,2	13,2	(3,21)***
Schwefelsauren Kalk.	9,72	10,1	7,98	10,04	26,6	46,6	4,45
Kohlensauren Kalk..	0,1	0,006	0,1	1,0	—	—	0,16
Kohlens. Eisenoxydul.	—	—	—	0,2	—	—	0,26
Brommagnium.....	—	—	—	0,06	—	—	0,36
Kieselerde.....	—	—	—	—	—	—	0,29
	324,4	330,8	323,8	377,2	842,0	1889,0	96,56†

* Schwefels. Kali
** „ Magnesia
*** „ Natron
† Jodmagnium 0,0067 mit Spuren von Lithium, Strontian, Thonerde und Phosphorsäure.

Digitized by Google

	Hubertusbrunnen bei Thale		**Beringerbad** b. Suderode im Harze
	in 10000 Theilen		
	nach Bley und Bauer		nach Bley 1845
Chlornatrium	167,71		113,27
Chlorkalium	0,69		0,344
Chlormagnium	0,2		4,15
Chlorcalcium	124,51		101,56
Chlorammonium	0,168	nach Bauer	3,12
Chlorlithium	0,111		Spur
Chlorstrontium	0,726		—
Chlorbaryum	0,25		—
Chloraluminium	0,415		—
Schwefelsauren Kalk	0,34		—
Kohlensauren Kalk	Spur		0,12
Kohlensaures Eisenoxydul	0,006		0,825
Manganoxyd	Spur		Spur
Salpetersauren Kalk	3,33		—
Phosphorsauren Kalk	0,01		—
Jodmagnium	0,018		0,06
Brommagium	0,021		
Kieselerde	0,332		Spur
Organische Substanz	Spur		
	198,828		223,449.

	Elmen bei Gr. Salze	und	**Schönebeck**
	in 10000 Theilen		
	nach Heine		
Chlornatrium	1040,4		444,4
Chlormagnium	7,3		2,9
Schwefels. Kali	14,8		10,9
„ Magnesia	13,6		7,2
„ Kalk	27,8		14,9
Kohlens. Kalk	3,9		3,7
„ Eisenoxydul	0,3		0,2
Kieselerde	0,2		0,2
	1108,0		484,0.

Digitized by Google

Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens und das Schwefeleisen der Meteoriten;

von

C. Rammelsberg *).

Eine Untersuchung meteorischen Schwefeleisens gab mir Veranlassung, gewisse ältere Angaben über die Verbindungen beider Körper zu revidiren. Es hat dieser Gegenstand in neuerer Zeit keinen Bearbeiter gefunden, weil die Resultate der früheren Versuche von Stromeyer und Berzelius, worauf fast allein unsere Kenntniss von den Sulfureten des Eisens beruht, im Ganzen einfach und erschöpfend zu sein scheinen.

1. Verhalten des Eisens zum Schwefel in höherer Temperatur.

Durch Erhitzen von Eisenfeile und Schwefel erhielt Proust ein Schwefeleisen mit 37,5 Proc. Schwefel, d. h. eine Verbindung, welche auf 28 Eisen 16,8 Schwefel enthält. Da die Zahlen 28 und 16 die Aequivalente des Eisens und des Schwefels sind, so hat Proust ein Schwefeleisen erhalten, welches aus je 1 At. beider bestehend, also Eisensulfuret = FeS, nur mit einem geringen Ueberschuss an Schwefel war.

Man beruft sich heut zu Tage auf Stromeyer, der behauptet habe, das künstliche Schwefeleisen besitze die Zusammensetzung des Magnetkieses, d. h. etwa 40 Proc. Schwefel, oder auf 28 Eisen $18\frac{1}{3}$ Schwefel, oder 7 gegen 8 At. (Fe^7S^8). Allein das ist ein Irrthum. Stromeyer sagt nur, das künstliche Schwefeleisen enthalte stets unverbundenes Eisen beigemengt und entwickele deshalb mit Säuren etwas Wasserstoff; das künstliche Schwefeleisen, welches nach ihm gleich dem Magnetkies zusammengesetzt ist, hat er gar nicht aus Schwefel und Eisen dargestellt, sondern er hat theils Eisenoxyd mit Schwefel

*) Vom Herrn Verfasser im Separatabdruck eingesandt.

Digitized by Google

erhitzt, theils Strahlkies destillirt. Von den Producten, die auf diese Art entstehen, wird weiterhin die Rede sein.

Indem aber Stromeyer in einer und derselben Abhandlung eine neue und richtige Beobachtung mit einer ganz falschen Erklärung verknüpfte, hat er ein eigenthümliches Missverständniss in der Wissenschaft hervorgerufen. Er hatte gefunden, dass der Magnetkies und das von ihm künstlich dargestellte Schwefeleisen beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure eine Abscheidung von Schwefel geben und dessen ungeachtet sah er diese Körper als Schwefeleisen im Minimo des Schwefels an.

Berzelius machte sofort darauf aufmerksam, dass dies nicht der Fall sein könne, und indem er zu glauben schien, Stromeyer habe sein künstliches Schwefeleisen direct aus den Bestandtheilen dargestellt, erklärte er, dass auf diesem Wege nur dann das wahre Schwefeleisen im Minimo, d. h. das dem Oxydul entsprechende, 1 At. Schwefel enthaltende Eisensulfuret FeS, sich erhalten lasse, wenn die Masse nicht zum Schmelzen komme, denn im anderen Fall löse sie Schwefel auf, und es entstehe die Magnetkiesmischung, die er als Verbindung von Sulfuret und Sesquisulfuret betrachtete. Berzelius' Vorschrift zur Darstellung des reinen Eisensulfurets leidet indess an einem inneren Widerspruch, und beweist im Grunde, dass auch bei Anwendung von überschüssigem Schwefel das Eisensulfuret in hoher Temperatur nichts davon zurückhält.

Eine sichere Methode, reines Eisensulfuret darzustellen, verdanken wir seit langer Zeit H. Rose, welcher gezeigt hat, dass die höheren Schwefelungsstufen des Eisens, z. B. der Schwefelkies, sich durch Erhitzen in Wasserstoffgas leicht in Sulfuret verwandeln.

Nach dem Angeführten scheint mir, als habe nach Proust Niemand die Zusammensetzung des gewöhnlichen aus Schwefel und Eisen dargestellten Schwefeleisens untersucht; ich wüsste nicht, dass Proust's Angabe factisch widerlegt worden wäre, denn dass das Präparat die Zu-

Digitized by Google

sammensetzung des Magnetkieses habe, ist, wie eben gezeigt, eine nur irrthümlich Stromeyer zugeschriebene Behauptung.

Ich habe reines Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, mit einem Ueberschuss von Schwefel bei verschiedenen Temperaturen zusammengeschmolzen. Stieg die Temperatur nicht bis zum Glühen, so wurde Eisenbisulfuret FeS^2 erhalten; erhitzte ich, so weit Glasgefässe dies erlaubten, so bekam ich Eisensesquisulfuret Fe^2S^3, was auch mit älteren Angaben von Proust, Bucholz und Gehlen im Einklang steht; liess ich endlich die Masse in starker Glühhitze (im Windofen) zum Schmelzen kommen, so erhielt ich Eisensulfuret FeS, d. h. ein Schwefeleisen, welches weder mit Säuren noch in Wasserstoff freien Schwefel liefert. Hierdurch bestätigt sich mithin die alte Angabe von Proust.

Obgleich das gewöhnliche käufliche Schwefeleisen wohl niemals aus reinen Materialien dargestellt wird, so so habe ich es doch untersucht, da es mir schon längst aufgefallen war, dass es bei seiner Verwendung zur Darstellung von Schwefelwasserstoff nie einen sichtlichen Absatz von Schwefel gegeben hatte, wie dies beim Magnetkies der Fall ist. Ich benutzte ein wohlgeschmolzenes, krystallinisches Präparat von Magnetkies ähnlicher Farbe, ganz homogen in der mit Blasenräumen erfüllten Masse, dessen spec. Gew. = 5,067 war. Beim Pulvern waren wenigstens gröbere Theile von Eisen nicht zu bemerken; das Pulver war wenig magnetisch, und ich bedurfte längerer Zeit, um mittelst des Magnets eine noch nicht 0,4 Procent betragende Menge auszuziehen. Als dieselbe analysirt wurde, ergab sie $9\frac{2}{3}$ Proc. Schwefel, zum Beweise, dass wirklich einzelne Theilchen von metallischem Eisen (die gewiss allein magnetisch sind) dem Präparat anhängen.

Wurde dieses Schwefeleisen fein gepulvert so lange geröstet, bis es vollständig in Eisenoxyd verwandelt war, so gab es (im Mittel der Versuche) 97,4 Proc. desselben,

Digitized by Google

d. h. 68,2 Proc. Eisen, mithin 31,8 Schwefel, Zahlen, welche, vom Magnetkies weit entfernt, etwa 6 At. Eisen gegen 5 At. Schwefel entsprechen, so dass das gewöhnliche Schwefeleisen eben nichts anderes ist als Eisensulfuret, gemengt mit etwas Eisen. In Wasserstoffgas erleidet es einen geringen Verlust, der nicht in Schwefel besteht; es bildet sich dabei etwas Wasser, welches zum Theil wohl von einer kleinen Menge Eisenoxyd oder Oxydoxydul herrühren mag.

Wenn man eine grössere Menge solchen Schwefeleisens fein reibt, mit Schwefel mengt und im Tiegel einer starken Hitze aussetzt, so erhält man eine gesinterte Masse von der Farbe des ursprünglichen Präparats. Ihr spec. Gew. ist nun = 4,79. Sie verliert beim Glühen in Wasserstoff nichts am Gewicht. Eine Analyse ergab 64,2 Eisen gegen 35,8 Schwefel, d. h. 28 : 15,6 also nahezu 28 : 16; d. h. das gewöhnliche Schwefeleisen hat sich nun in reines Eisensulfuret Fe S verwandelt.

Wie mich dünkt, ist hierdurch der alte Irrthum beseitigt, dass das Eisen in der Hitze mehr als 1 At. Schwefel zurückhalte, und Proust's Analyse gerechtfertigt.

Wie oben bemerkt, habe ich aus reinem Eisen und Schwefel in niederen Temperaturen die beiden höheren Schwefelungsstufen, das Sesqui- und Bisulfuret, erhalten. Es liess sich erwarten, dass diese auch entstehen würden, wenn man das gewöhnliche Schwefeleisen mit Schwefel nicht bis zum Glühen erhitzte; ich habe diese Versuche indessen mehr in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob sich dabei nicht die Magnetkiesverbindung bilde. Letztere habe ich zwar nicht, wohl aber das Sesquisulfuret erhalten, freilich nicht rein, sondern gemengt mit Sulfuret, so dass es in Wasserstoff höchstens 12,6 Procent, anstatt 15,4 Proc. verlor. Eine noch niedrigere Temperatur hätte ohne Zweifel Bisulfuret geliefert.

II. Verhalten des Eisenoxyds zum Schwefel.

Stromeyer führt an, er habe durch mehrmaliges Erhitzen von Eisenoxyd mit Schwefel eine dem Magnet-

Digitized by Google

kies gleiche Verbindung aus 59,85 Eisen und 40,15 Schwefel erhalten.

Meine Versuche wurden mit einem ganz reinen Eisenoxyd (aus oxalsaurem Eisenoxydul) bei sehr verschiedenen Temperaturen ausgeführt; es wurde dabei immer ein grosser Ueberschuss an Schwefel angewandt.

Setzt man das Gemenge der starken Hitze eines gut ziehenden Windofens einige Stunden aus, so erhält man eine gesinterte Masse, von der Farbe des Magnetkieses, die jedoch kaum magnetisch ist. Dies ist Eisensulfuret, gemengt mit einigen Procent Eisenoxyd, welche beim Glühen in Wasserstoff sich durch Wasserbildung verrathen. Auch durch wiederholtes Glühen der gepulverten Masse mit Schwefel wird das Präparat nie ganz sauerstofffrei, weil sich wohl der Schwefel früher verflüchtigt, ehe alles Eisenoxyd zersetzt ist.

Erhitzt man Eisenoxyd und überschüssigen Schwefel in verschlossenen Gefässen bei niederen Temperaturen, so erhält man, je nach der Hitze, gelbgraue oder dunkle Pulver, deren Gewicht um so grösser ist, je geringer die Hitze; da sie aber ausser Eisen und Schwefel auch Sauerstoff enthalten, so giebt ihre Menge keinen Aufschluss über ihre Natur. Ich bin noch damit beschäftigt, zu untersuchen, ob sich auf diesem Wege bestimmte Verbindungen bilden.

III. Verhalten von Eisenoxyd zu Schwefelwasserstoff.

Was wir hierüber wissen, beschränkt sich auf die Angaben von Berzelius, dass nämlich bei Temperaturen unter oder bis 100° sich Eisensesquisulfuret, bei Temperaturen über 100°, aber unterhalb der Glühhitze, sich Eisenbisulfuret bilde, weil in diesem Falle ein Theil des Schwefelwasserstoffs zersetzt und Wasserstoff frei werde, während der Schwefel sich mit dem anfangs entstandenen Sesquisulfuret verbinde. Berzelius hat aber, wie es scheint, das Detail dieser interessanten Versuche

Digitized by Google

nicht publicirt, so dass man nicht weiss, ob er die Zusammensetzung der entstandenen Producte wirklich durch die Analyse ermittelt, oder nur aus ihrer Menge erschlossen, und ob er das Freiwerden von Wasserstoff wirklich beobachtet hat.

Ich habe mich vorläufig darauf beschränkt, die Einwirkung beider Körper bei Temperaturen nahe unterhalb der Glühhitze zu untersuchen. Der Versuch wurde von Zeit zu Zeit unterbrochen, die Gewichtszunahme des Eisenoxyds bestimmt, das entstandene graue pulverige Product in allen Theilen gemengt und von neuem der Wirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt. Die flüchtigen Producte, Wasser und freier Schwefel wurden fortgetrieben. In zwei unabhängigen Versuchen erhielt ich nach wiederholter Behandlung eine und dieselbe Menge, nämlich von 100 Th. Eisenoxyd 124 Theile des Products, welches auf Grund der Analysen als ein Oxysulfuret, bestehend aus 1 At. Eisenoxyd und 3 At. des ihm entsprechenden Sesquisulfurets betrachtet werden muss, und beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen schweflige Säure entwickelt. Beim Glühen in Wasserstoff verliert es $18^1/_3$ Proc., wovon genau $^1/_3$ = Sauerstoff, $^2/_3$ = Schwefel sind, und verwandelt sich in ein Gemenge von 1 At. Eisen und 3 At. Eisensulfuret.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei niederer Temperatur sich Oxysulfurete bilden, welche reicher an Eisenoxyd sind, worüber weitere Versuche Aufschluss geben werden.

Die Existenz von Oxysulfureten ist beim Eisen bisher unbeachtet geblieben. Ich habe schon oben erwähnt, dass man aus Eisenoxyd und Schwefel in gelinder Hitze sauerstoffhaltige Producte erhält, von denen ich vorläufig aber nicht entscheiden mag, ob sie Gemenge sind. Berzelius hatte schon auf diesem Wege ein braunes magnetisches, beim Erhitzen leicht verglimmendes Pulver erhalten, welches sich in Säuren ohne Schwefelwasserstoff zu entwickeln zu einem Oxydulsalz auflöste, und

Digitized by Google

welches ein Oxysulfuret gewesen sein kann. Ich habe, dem bereits Angeführten zufolge, die Versuche in dieser Richtung noch nicht so weit fortgesetzt, um darüber etwas sagen zu können*).

IV. Verhalten des Schwefelkieses in der Hitze.

Was aus dem Schwefelkies bei starkem Erhitzen werde, ist bis jetzt eigentlich immer zweifelhaft geblieben. Stromeyer erhielt (wenigstens aus Strahlkies) die dem Magnetkies entsprechende Verbindung; Berzelius führt ebenfalls an, dass der Schwefelkies nicht die Hälfte, sondern nur $^3/_7$ seines Schwefels verliere. Dagegen fand Bredberg bei Versuchen mit Fahluner Schwefelkies, dass derselbe, in starker Hitze geschmolzen, sich in Eisensulfuret verwandelt, welches er analysirt hat.

Ich liess gepulverten Schwefelkies von Freiberg in einem verschlossenen Tiegel einige Stunden stark glühen. Der Rückstand war nicht geschmolzen, sondern stellte ein blaugraues unmagnetisches Pulver dar, dessen spec. Gewicht = 4,494 war, welches in Wasserstoff 3,8 Proc. Schwefel verlor, und 61 Eisen gegen 39 Schwefel, d. h. 28 Eisen gegen 18 Schwefel enthielt, mithin eine dem Magnetkies entsprechende Zusammensetzung hat.

Ich habe den Schwefelkies über der Lampe in Porcellan- und Glasgefässen in einem Strom trockner Kohlensäure geglüht und ganz dasselbe Resultat erhalten. Der Verlust betrug etwa 24 Procent**).

---

*) Man könnte fragen: Wie kommt es, dass Berzelius da ein reines Schwefeleisen erhalten hat, wo ich ein Oxysulfuret erhielt? Hierauf erwiedere ich, dass Fe^2S^3 53,8, das Oxysulfuret 56,8 Proc. Eisen enthält; dass jenes 15,38, dieses 16,31 Proc. in Wasserstoff verliert, dass man also beide Verbindungen nur unterscheiden kann, wenn man die Menge des Schwefels bestimmt. Leicht entsteht also die Frage: hat Berzelius dieses Oxysulfuret für das reine Sesquisulfuret angesehen?

$$100\ Fe^2O^3 = 130\ Fe^2S^3.$$

Ich erhielt 124 Th. Oxysulfuret.

**) Bliebe Eisensulfuret zurück, so müsste er fast 27 Proc. ausmachen.

Digitized by Google

Hierdurch bestätigt sich Stromeyer's Angabe, und das von Bredberg erhaltene Sulfuret ist vielleicht das Product einer noch stärkeren Hitze, als bei allen diesen Versuchen angewandt wurde.

V. Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses.

Die Analysen, welche zur Berechnung dienen können, sind: Magnetkies von Treseburg (Stromeyer); aus Brasilien und von Fahlun (Plattner); von Bodenmais (H. Rose und Graf Schaffgotsch). Alle gehören einer Zeit an, in welcher das Atomgewicht des Eisens zu niedrig angenommen wurde, bedürfen daher einer kleinen Correction. Ich theile das Resultat der desfallsigen Rechnung hier mit, und setze den aus der Differenz berechneten Schwefelgehalt daneben, weil ich glaube, dass die Eisenbestimmung im Verhältniss weit genauer ist als die Schwefelbestimmung (die Analysen haben auch immer einen Ueberschuss geliefert).

		Fe	S
1. Treseburg.	Stromeyer.	59,86	40,14
2. Brasilien.	Plattner.	60,20	39,80
3. Fahlun.	Derselbe.	60,29	39,71
4. Bodenmais.	Schaffgotsch.	61,15	38,85
5. „	Derselbe.	61,19	38,81
6. „	H. Rose.	61,56	38,44

Der Eisengehalt schwankt also von 59,86 bis 61,56 Proc., d. h. um 1,7 Proc. Dies würde bei einer sehr einfach zusammengesetzten Verbindung nicht viel bedeuten; anders ist es beim Magnetkies, dessen Schwefeleisen dem Sulfuret so nahe liegt. Hier ändert sich das Verhältniss der Atome von Eisen und Schwefel (oder das Verhältniss von Sulfuret und Sesquisulfuret in der Verbindung), je nachdem man die Extreme oder das Mittel der Analysen als Grundlage wählt. Denn man kann sich leicht überzeugen, dass

Digitized by Google

Stromeyer's Analyse... $= Fe^6 S^7 = 4\,FeS, Fe^2S^3$

H. Rose's Analyse..... $= Fe^{11}S^{12} = 9\,FeS, Fe^2S^3$

Das Mittel aller Analysen $= Fe^8 S^9 = 6\,FeS, Fe^2S^3$ entspricht.

Man möchte glauben, dass ein so einfacher Versuch, wie das Glühen des Magnetkieses in Wasserstoff ist, die Frage entscheiden könnte. Denn diejenige Menge Schwefel, welche bei dem Uebergange des Magnetkieses in Eisensulfuret frei wird, ist für

$Fe^6 S^7$	$= 1/7$	$. 40$	$= 5{,}714$ Proc.
$Fe^7 S^8$	$= 1/8$	$. 39{,}5$	$= 4{,}937$ „
$Fe^8 S^9$	$= 1/9$	$. 39{,}13$	$= 4{,}348$ „
$Fe^9 S^{10}$	$= 1/10$	$. 38{,}84$	$= 3{,}884$ „
$Fe^{10}S^{11}$	$= 1/11$	$. 39{,}6$	$= 3{,}51$ „
$Fe^{11}S^{12}$	$= 1/12$	$. 38{,}4$	$= 3{,}20$ „

also Werthe, deren Unterschiede sich leicht sollten erkennen lassen. Nun gab der Magnetkies

aus Brasilien.. 4,92 Proc. } Plattner
von Fahlun... 4,72 „ }
von Bodenmais 3,36 „ Graf Schaffgotsch.

Sind nun deswegen die Ausdrücke Fe^7S^8 für jene beiden, und $Fe^{11}S^{12}$ für den letzteren gerechtfertigt? Jedenfalls bedarf es noch weit mehr Analysen, um die Frage zu entscheiden, ob der Magnetkies m FeS, m Fe^2S^3 sei, was schon früher Graf Schaffgotsch zu beweisen suchte.

Die häufige Gegenwart von Schwefelkies könnte die Vermuthung begründen, dass der schwefelärmste Magnetkies auch der reinste gewesen sei. In diesem Falle müssen wir der Analyse H. Rose's, also der Formel $Fe^{11}S^{12} = 9\,FeS, Fe^2S^3$ den Vorzug geben.

Für jetzt möchte es am besten sein, die Formel $Fe^8S^9 = 6\,FeS, Fe^2S^3$ anzunehmen, welche dem Mittel der Analysen am nächsten kommt.

Digitized by Google

V. Das specifische Gewicht der Schwefelungsstufen des Eisens.

Das specifische Gewicht des Eisensulfurets, FeS, und zwar des aus Schwefelkies durch Wasserstoff reducirten, ist von G. Rose gefunden... = 4,668 — 4,726
Ich fand das durch Glühen von gewöhnlichem Schwefeleisen mit Schwefel dargestellte ..... = 4,790
Dasselbe nach dem Glühen in Wasserstoff..... = 4,846
Die durch Glühen von Schwefelkies entstehende Verbindung Fe^8S^9..... = 4,494
Es scheint also, dass das Sulfuret wiege 4,7 — 4,8
Die künstliche Verbindung Fe^8S^9 ist = 4,5,
die natürliche, krystallisirte, der Magnetkies ..... = 4,6.
Endlich das krystallisirte Bisulfuret wiegt als zweigliedriger Speerkies. 4,85 — 4,9
als regulärer Schwefelkies .. 5,0 — 5,2

Die Dichte der Schwefelungsstufen des Eisens steht zu den relativen Mengen der beiden Bestandtheile nicht in directer Beziehung.

VI. Ueber das Schwefeleisen der Meteoriten.

Durch die Untersuchungen von G. Rose ist das Vorkommen des Magnetkieses in den Meteorsteinen von Juvenas und Stannern ausser Zweifel gesetzt. Berzelius äusserte später die Vermuthung, dass auch Eisensulfuret in Meteoreisen enthalten sei, und bezeichnete dessen Analyse als sehr wünschenswerth.

Bei meinen Versuchen mit dem Meteoreisen von Seeläsgen bemühte ich mich, auch die darin vorkommenden cylindrischen Massen von Schwefeleisen für sich zu analysiren. Indem ich die darin gefundenen $1\frac{1}{3}$ Proc. Nickel nebst so viel Eisen in Abzug brachte, als für die Mischung des umgebenden Nickeleisens erforderlich war,

Digitized by Google

ergab sich in der That für das Schwefeleisen die Zusammensetzung des Sulfurets.

Aehnliche Versuche hat Taylor mit dem Schwefeleisen des Meteoreisens von Toluca angestellt. Allein er fand darin $7^1/_4$ Proc. Nickel und Kobalt. Da nun das Nickeleisen dieses Meteoriten selbst nur kaum 10 Proc. dieser beiden Metalle enthält, so müsste man annehmen, das Schwefeleisen sei nickelhaltig, was doch sehr fraglich ist, wie denn überhaupt die Analyse einer Wiederholung bedarf.

Das Meteoreisen von Knoxville, Tazewell County, Tennessee, enthält nach Smith ein graues Schwefeleisen, welches die Zusammensetzung des Sulfurets hat, man mag den geringen Nickelgehalt ($^1/_3$ Proc.) als der Hauptmasse angehörig betrachten oder nicht.

Vor Kurzem theilte mir G. Rose ein Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Sevier County, Tennessee, mit, welches im Ansehen an Magnetkies erinnert, und einzelne metallische Theilchen von Nickeleisen enthält, die dem Magnet folgen. Ich habe in zwei Analysen 1,5 — 1,9 Proc. Nickel gefunden, und die Verhältnisse des Schwefels und Eisens der Art, dass bei Hinzurechnung des Nickels zu letzteren auch hier Eisensulfuret sich ergiebt.

Indessen halte ich weder diese noch meine früheren Versuche mit den Einschlüssen des Meteoreisens von Seeläsgen für hinreichend, um die Frage: ob Magnetkies? ob Sulfuret? sicher zu entscheiden, die allerdings wegen der geringen Zusammensetzungsdifferenz des Sulfurets und des Magnetkieses sehr schwierig ist. Denn wenn man von der Ansicht ausgeht, das Schwefeleisen sei in allen Fällen Magnetkies, so wird die in Abzug zu bringende Menge Eisen um etwas grösser, allein dieses Mehr ändert das Verhältniss von Nickel und Eisen nur in geringem Grade; die Rechnung allein gewährt mithin keine Sicherheit.

Wenn man sich erinnert, dass es sowohl nickelhal-

Digitized by Google

tige Magnetkiese giebt (Modum, Klefva, Pennsylvanien), als auch, dass nach Scheerer in Norwegen ein nickelreiches Eisensulfuret vorkommt, welches nach den Flächen des Octaëders spaltbar sein soll, wird man auch in dem Schwefeleisen der Meteoriten einen Nickelgehalt voraussetzen dürfen, und dann wird es noch weit weniger gerechtfertigt sein, denselben lediglich einer Beimengung von Nickeleisen zuzuschreiben. Nun giebt Magnetkies in Wasserstoff Schwefel ab, Eisensulfuret aber nicht. Ich habe diesen Versuch mit dem zuletzt erwähnten Schwefeleisen angestellt, und in der That 1,2 Proc. freien Schwefel erhalten. — Magnetkies und Eisensulfuret unterscheiden sich in ähnlicher Art beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure. Ich erhielt im vorliegenden Falle 1,44 Proc. Schwefel. Diese Versuche lehren zwar, dass die Substanz nicht reines Sulfuret sein könne, allein sie ergeben andererseits viel weniger Schwefel, als Magnetkies unter gleichen Umständen.

Das specifische Gewicht des Schwefeleisens im Meteoreisen ist

von Seeläsgen..... = 4,787
von Toluca..... = 4,822
von Knoxville..... = 4,75
von Sevier Co..... = 4,817

gefunden. Jede Beimengung von Nickeleisen muss aber das specifische Gewicht des reinen Schwefeleisens erhöhen, so dass auch diese Bestimmungen nicht als Beweise dienen können.

Will man also die Existenz des Eisensulfurets im Meteoreisen durch die Analyse von Smith nicht als hinlänglich begründet erachten, so wird es weiterer Untersuchungen bedürfen, die Frage zu lösen. Ich hoffe, später auf diesen Gegenstand zurückkommen zu können.

Digitized by Google

Ueber den angeblichen Stickstoffgehalt des Roheisens;

von

Demselben.

Bekanntlich ist in den letzten Jahren die Behauptung aufgestellt worden, dass Stahl und Roheisen, ja selbst Stabeisen, Stickstoff enthalten; und es hat sich in Frankreich zwischen Frémy und Caron eine weitläufige Discussion entsponnen, indem Jener den Stickstoff als einen wesentlichen, dieser als einen zufälligen Bestandtheil der genannten Körper betrachtet.

Was den Stahl betrifft, so behauptet Frémy, dass bei der Bildung des Cementstahls das Stabeisen Kohlenstoff und Stickstoff aufnehme, dass der Stahl diesen Stickstoff beim Glühen in Wasserstoff in der Form von Ammoniak verliere und dadurch zu Stabeisen werde, dass die Rückstände, welche Stahl beim Behandeln mit Säuren oder mit Kupferchlorid giebt, stickstoffhaltig seien, und dass schon sehr geringe Mengen Stickstoff die Stahlbildung hervorrufen, wie denn Bouis in einem Gussstahl angeblich $^1/_{500000}$ Stickstoff bestimmt haben will*).

Aber der Stickstoffgehalt in den Eisenarten ist schon vor länger als 20 Jahren von Schafhäutl in München behauptet worden**), welcher sagt, dass manches Roheisen mit Kali Ammoniak entwickle, dass der beste englische Gussstahl 0,18 Proc. Stickstoff enthalte, dass die Rückstände vom Auflösen des Eisens in Säuren stickstoffhaltig seien. Obwohl nun später Marchand durch eine Reihe von Versuchen zu dem Schlusse gelangt war, ein Stickstoffgehalt sei im Roheisen und Stahl nicht mit

*) Auch Boussingault hat sich als Vertheidiger von Frémy's Behauptungen erklärt, und giebt an, im Gussstahl seien $^7/_{100000}$ eines Procents an Stickstoff enthalten.

**) Lond. and Edinb. phil. Mag. 1839. — Jahrb. für prakt. Chem. 19. 159.

Digitized by Google

Sicherheit anzunehmen, auch die Rückstände beim Auflösen derselben frei von Stickstoff gefunden hatte, so hat doch Frémy neuerlich seine Behauptungen auch für das Roheisen geltend zu machen gesucht und sogar die kühne Hypothese aufgestellt, Roheisen und Stahl seien Verbindungen von Eisen mit einem aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radikal, dessen Zusammensetzung durch Substitution verändert werden könne, und dessen Zersetzungsproducte beim Auflösen dieser Stoffe in Säuren zum Vorschein kämen.

Es scheint, dass Frémy's Ideen durch die interessanten Versuche Wöhler's und Deville's, nach welchen Bor, Kiesel und Titan sich in der Hitze mit dem Stickstoff der Luft direct verbinden, eine Stütze erhalten könnten. Findet sich doch Cyankalium im Eisenhohofen, ist die kupferrothe krystallisirte Substanz, welche man mit Wollaston lange für Titan hielt, doch nach Wöhler ein Cyan-Stickstofftitan, und hat noch neuerlich H. Rose in der Kieselsäure der Hohöfen 0,1 Proc. Stickstoff nachgewiesen, so dass Caron glaubt, wenn Roheisen Stickstoff enthalte, so sei er an Kiesel oder Titan gebunden. Allein Eisen nimmt an sich in der Hitze keinen Stickstoff auf; die Versuche von Berthollet, Thénard, Savart, Despretz, Buff und Frémy scheinen nur zu beweisen, dass Eisen beim Erhitzen in Ammoniak bei einer gewissen Temperatur sich mit Stickstoff verbinden könne, und dass nur die Methode des Letzteren, Rothglühen von Eisenchlorür in Ammoniak, ein wirkliches Stickstoffeisen liefere. Insbesondere aber ist in Betracht zu ziehen, dass die Bestimmungen bei der Darstellung von Roheisen und Stahl ganz andere sind, als die oben erwähnten; dass es sich dabei weder um ein Eisensalz noch um Ammoniak handelt.

In Frankreich hat sich Gruner mehrfach gegen Frémy ausgesprochen, und aus praktischen Gründen des Letzteren Behauptung, Roheisen enthalte noch mehr Stickstoff, als der daraus gepuddelte Stahl, widerlegt.

Digitized by Google

Es mag hier ganz unerörtert bleiben, ob so ungemein kleine Mengen Stickstoff, wie namentlich die späteren Versuche Frémy's u. A. in den Eisensorten ergeben, auf die Beschaffenheit derselben von irgend welchem Einfluss sind. Dagegen schien es mir wichtig, dasjenige Roheisen auf einen Gehalt an Stickstoff zu prüfen, aus welchem der sogenannte Rohstahl dargestellt wird. Es ist diejenige Art des weissen Roheisens, welche man Spiegeleisen zu nennen pflegt, und welche aus Spatheisenstein mit Holzkohlen erblasen wird. Ich liess mehrere Pfunde desselben in verdünnter Schwefelsäure auflösen, und sowohl die Auflösung als den kohligen Rückstand auf Stickstoff untersuchen. Aus jener wurde der grösste Theil des Eisenvitriols auskrystallisirt*), die Mutterlauge dann mit Kalkhydrat destillirt. Dadurch wurde in der That etwas Ammoniak erhalten und in Form von Platinsalmiak bestimmt. Allein der daraus berechnete Stickstoff beträgt 0,002 eines Procents, oder $^1/_{50000}$ des Eisens, und diese geringe Menge für wesentlich zu halten, streitet wohl gegen alle Wahrscheinlichkeit. Nach Frémy ist aber der Rückstand stickstoffhaltig; allein weder durch Erhitzen mit Kalilauge noch mit Natronkalk gab der aus Spiegeleisen erhaltene Ammoniak; aber er enthielt auch kein Titan. Auch derjenige kohlige Rückstand, welcher beim Auflösen von Roheisen mit Hülfe eines elektrischen Stromes nach Weyl's Methode erhalten wird, gab ein negatives Resultat. Lässt man aber solche Rückstände einige Tage an der Luft liegen, so entwickeln sie beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak, welches sie offenbar aus der Luft absorbiren.

Wie leicht das Ammoniak von porösen Körpern absorbirt wird, ist allgemein bekannt. Kohle, natürliches und künstliches Eisenoxyd und andere Körper besitzen

*) Sollte dabei nicht das Ammoniak in Form von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak = $H^4NO, SO^3 + FeO, SO^3 + 6HO$ auskrystallisirt sein? (Ludwig.)

diese Eigenschaft, und die alte Beobachtung von Austin, Chevallier und Berzelius, dass feuchte Eisenfeile an der Luft Ammoniak bildet, und dass der Eisenrost solches enthält, ist vielleicht nicht aus einer Wasserzersetzung, sondern lediglich aus der Absorption des in der Luft enthaltenen Ammoniaks zu erklären.

Ich liess zerkleinertes Spiegeleisen mit Wasser abspülen und mit Kalilauge erhitzen, erhielt aber kein Ammoniak. Hatte das Eisen aber einige Tage an der Luft gelegen, so konnte nun eine merkliche Menge Ammoniak erhalten werden.

Wenn hiernach gerade in demjenigen Roheisen, welches vor allen anderen zur Stahlbildung geeignet ist, kein wesentlicher Gehalt an Stickstoff sich nachweisen lässt, wenn andererseits die Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak von Eisen und anderen Körpern aus der Luft aufgenommen wird, in Betracht gezogen wird, so darf man wohl nicht glauben, dass Frémy's Ideen auf die Metallurgie des Eisens von Einfluss sein und die Theorie der Cementstahlbildung modificiren können.

Versuche zur Auffindung eines leichten, sichern und schnellen Verfahrens, die thierische Milch auf ihren Handelswerth zu prüfen;

von

Dr. G. C. Wittstein.

(Fortsetzung und Schluss der Abhandlung in Bd. CLXIV. Heft 3. pag. 239.)

Zweite Versuchsreihe.

Ich kam nun auf den Gedanken, ob es nicht ein Mittel gäbe, durch welches man in den Stand gesetzt werde, den Rahm, welchen die Milch mindestens erst binnen mehrstündigen Stehens vollständig

Digitized by Google

abscheidet, viel rascher — wo möglich binnen einigen Minuten — auf der Oberfläche anzusammeln und so durch Ablesen an einer graduirten Röhre sein Volum in kurzer Zeit zu bestimmen.

Von dem Glaubersalze und andern neutralen Alkalisalzen weiss man, dass sie die im Blute schwimmenden Kügelchen, welche durch blosse Filtration des Blutes nicht getrennt werden können, sofort vollständig abscheiden. Dieselbe Wirkung war auch denkbar auf die (allerdings ganz anders constituirten) Milchkügelchen, welche ja, möglichst nahe aneinander gerückt, den Rahm bilden, aber ebenfalls nicht durch blosse Filtration zu gewinnen sind.

Ich fertigte daher mehrere bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen von einigen Alkalisalzen an, vermischte sie im graduirten Cylinder mit einem gleichen Volum Milch (5 CC. mit 5 CC.), stellte in die Ruhe, notirte, sobald eine Rahmschicht deutlich abgegrenzt war, die Höhe derselben an und nahm auch von weiterer Vermehrung dieser Schicht in gewissen nachfolgenden Zeiträumen Notiz.

Gleichzeitig stellte ich in einem andern Cylinder ein ebenso grosses Quantum (5 CC.) derselben Milch für sich hin und beobachtete auch hier die allmälige Rahmvermehrung unter Berücksichtigung der dazu erforderlichen Zeitdauer.

Ferner wurde jedesmal die Temperatur des Locals, wo die Proben standen, ermittelt. Es wurden mit Glaubersalz, Kochsalz, Salpeter und Salmiak Versuche angestellt. Wir theilen nur die mit Glaubersalzlösung angestellten Versuche mit (s. Seite 28).

Digitized by Google

Versuche mit Glaubersalzlösung.

Datum 1859.	Temperatur des Locals	Rahm-Procente, abgesetzt von der mit der Salzlösung vermischten Milch nach				Rahm-Procente, abgesetzt von der unvermischten Milch nach			
	n. C.	Std.	Proc.	Std.	Proc.	Std.	Proc.	Std.	Proc.
9. Aug.	22°	1	— 10	24	— 10	1	— 6	24	— 10
10. „	22°	3/4	— 6	1 1/2	— 6,6	1 1/4	— 4	4	— 6
		4	— 7	24	— 8	24	— 6		
11. „	23°	1/2	— 6	3/4	— 7	1 1/2	— 4	2 1/2	— 5
		1	— 8	1 1/2	— 8,2	4 1/2	— 6	5 1/2	— 6,6
		2 1/2	— 8,6	4 1/2	— 9	24	— 8		
		5 1/2	— 9,4	24	— 10	1	— 3	2	— 4
12. Sept.	16°	2	— 3	2 1/2	— 4,6	2 1/2	— 4,6	4	— 5
		4	— 5	24	— 6,8	24	— 6		
15. „	15°	1 1/2	— 4	4	— 7	1 1/2	— 6	4	— 10
		24	— 9			24	— 11		
16. „	14°	1	— 4	3	— 6	1	— 4	3	— 9
		24	— 9,2			24	— 12		
17. „	14°	2 1/2	— 8	24	— 10,6	2 1/2	— 10	24	— 11
10. Oct.	15°	4	— 5	24	— 8	4	— 7	24	— 10

Es dürfte schwer sein, aus dieser zweiten Versuchsreihe brauchbare Schlüsse zu ziehen, denn sie widersprechen sich häufig; so viel indessen zeigen sie, dass von der Anwendung der Glaubersalzlösung noch am ehesten ein praktischer Nutzen zu erwarten ist, eher als von den übrigen Salzlösungen, die meistens weit schlechtere Resultate gaben als die Milch für sich. Aber die Rahmabsonderung erfolgte noch immer viel zu langsam für den Zweck einer raschen Milchprüfung.

Dritte Versuchsreihe.

Ich versuchte hierauf, ob die Rahmabsonderung nicht eben so gut statt fände, wenn statt der Glaubersalzlösung reines Wasser der Milch zugesetzt würde.

Digitized by Google

Versuche mit gleichem Volum Wasser.

Datum 1860.	Temperatur des Locals	Rahm-Procente, abgesetzt von der mit Wasser vermischten Milch nach		Rahm-Procente, abgesetzt von der unvermischten Milch nach	
	n. C.	Std. Proc.	Std. Proc.	Std. Proc.	Std. Proc.
10. April	10°	1½ — 9	4 — 9	1½ — 6	4 — 6
		24 — 6*)		24 — 7	
11. „	9,6°	1 — 9	1¼ — 12	1¼ — 4	2¼ — 6
		24 — 10		24 — 7	
12. „	10°	¾ — 9	1¾ — 17	1¾ — 7	2¾ — 8
		2¾ — 16	4 — 16	4 — 8	24 — 10
		24 — 14			
13. „	9,5°	¾ — 18	4 — 16	2¼ — 7	4 — 8
		24 — 13		24 — 10	
14. „	10°	1 — 24	2 — 16	2 — 6	4 — 7
		24 — 12		24 — 10	

u. s. w.

Der kürzeste Zeitraum, in welchem bei diesen Proben in der mit Wasser verdünnten Milch eine Rahmschicht sichtbar wurde, betrug ½ Stunde — noch immer zu viel Zeit für den Zweck der Milchprüfung, wie ich sie wünschte; zudem unter 22 Versuchen auch nur Einmal, während eine Rahmschicht viermal erst nach ¾ St., fünfmal nach 1 St., einmal nach 1¼ St., dreimal nach 1½ St., einmal nach 1¾ St., zweimal nach 2 St., einmal nach 2¾ Stunden, einmal nach 3 St. und dreimal nach 4 St. sichtbar wurde. Aber diese Rahmschichten waren dann noch keineswegs der richtige Ausdruck für die Güte der Milch, indem sie

1) Einen Fall ausgenommen, nach 24 St. eine andere Höhe einnahmen, und zwar fast eben so oft mehr, wie weniger betrugen;

*) Diese Verminderung des Rahmvolums erklärt sich dadurch, dass der aus der verdünnten Milch rasch aufgestiegene Rahm anfangs nur locker aneinander hing und sich erst mit der Zeit dichter zusammenzog; sie wurde wiederholt beobachtet.

Digitized by Google

2) die nach 24 St. erreichten Höhen in allen Fällen nicht mit den in der unvermischten Milch entstandenen Rahmschicht-Höhen übereinstimmten. Ich glaube nämlich, dass die in letzterer entstandenen Rahmschicht-Höhen als die normalen betrachtet werden müssen, obgleich sie in obigen 22 Versuchen sonst ohne Ausnahme geringer sind, als die der mit Wasser verdünnten Milch. Warum die letztere mehr Rahm aufwirft, als die unvermischte, liegt gewiss lediglich in ihrer grössern Verdünnung, welche den Fettkügelchen im Aufsteigen weniger Hinderniss entgegensetzt; aber da zum Zwecke der Rahmabsonderung, resp. Rahmgewinnung, im praktischen Leben die Milch niemals mit Wasser verdünnt wird, so ist es wohl gerechtfertigt, nicht diejenige Rahmmenge, welche auf nur immer mögliche Weise aus der Milch geschieden werden kann, sondern diejenige Rahmmenge, welche die Milch in dem zum Verkauf dargebotenen Zustande absetzt, als die normale anzusehen.

Es ist nun auch erklärlich, weshalb in der zweiten Versuchsreihe aus der reinen Milch sich meistens mehr Rahm absetzte, als aus der mit einer concentrirten Salzlösung vermischten; denn obgleich der Milch durch die Salzlösung fast noch eben so viel Wasser hinzugeführt wurde, als sie schon besass, so empfing sie dagegen damit zugleich auch eine Portion Salz, welche das spec. Gewicht dieses Wassers so sehr erhöhte, dass die Dichtigkeit der unvermischten Milch demungeachtet noch weit weniger betrug, als die der mit der Salzlösung verdünnten Milch.

Es wurde noch versucht, ob vielleicht ein kleiner Zusatz von Alkohol oder Aether im Stande sei, den Rahm schnell in der Milch aufsteigen zu lassen, jedoch ohne allen Erfolg.

Vierte Versuchsreihe.

Um nichts unversucht zu lassen, probirte

Digitized by Google

ich auch einmal, den Betrag des Wassers direct zu bestimmen.

Dazu lag als Instrument das Fuchs'sche Hallymeter, welches bekanntlich zur genauen Ermittelung des Wassergehalts des Biers dient, am nächsten. Zum Schütteln der Milch mit Kochsalz diente das mehrerwähnte 10 CC.-Glas; die darin Raum habenden 160 Gran Wasser lösen 57,6 Gran Kochsalz auf. Dasselbe Volum Milch muss folglich weniger als 57,6 Gran Kochsalz lösen, aber der Unterschied um so geringer sein, je wasserreicher die Milch ist. Da aber ein und dieselbe Milch ein und dieselbe Quantität aufgelöster Substanzen enthält, sie mag abgerahmt oder nicht abgerahmt sein, so begreift es sich schon von vornherein leicht, dass vermittelst des Hallymeters nur der durch Wasserzusatz, nicht aber der durch Rahmabnahme allein verübte Betrug möglicher Weise nachgewiesen werden kann.

Der Ausführung der Probe stellte sich anfangs ein Hinderniss entgegen. Als ich nämlich frische (ein Paar Stunden vorher gemolkene) Milch (welche allerdings sehr schwach sauer reagirte) mit so viel feingeriebenem Kochsalz, als wenn sie bloss Wasser wäre, also mit einem Ueberschuss dieses Salzes versetzt, ein Paar Minuten geschüttelt und dann in das Hallymeter gegossen hatte, verdickte sich das Ganze unter Ausscheidung des Käsestoffs in feinen Flocken bald so stark, dass das ungelöst gebliebene Kochsalz sich nicht abscheiden konnte. Bei Wiederholung der Probe suchte ich die Verdickung dadurch zu verhindern, dass ich die Milch vor dem Zuschütten des Kochsalzpulvers mit einigen Tropfen einer alkalischen Lösung von blauem Carmin vermischte; zugleich hoffte ich dadurch, das ausgeschiedene Kochsalz leichter zu erkennen, als es in der weissen Flüssigkeit möglich war. Letztere Absicht wurde allerdings erreicht, aber auch diesmal trat, obgleich nicht so schnell, Gerinnung ein, nachdem sich das Salz grösstentheils ausgeschieden hatte. Ich schloss daraus, dass durch eine

Digitized by Google

kleine Vermehrung von Alkali das Gerinnen gänzlich vermieden werden könne; in der That trat, als ich 5 CC. Milch mit 10 Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Kali (worin $^1/_{10}$ ihres Gewichts KO, CO^2), 10 Tropfen Lackmustinctur und einem Ueberschuss von Kochsalz schüttelte, keine Verdickung ein, und das ungelöste Salz schied sich sehr leicht und deutlich ab.

Ich blieb daher in den nun folgenden Versuchen bei letzterer Verfahrungsweise stehen; es wurden nämlich 5 CC. Milch mit 10 Tropfen Kalilösung, 10 Tropfen Lackmustinctur und so viel Wasser, dass alles 10 CC. betrug, vermischt, 64 Gran Kochsalzpulver hinzugeschüttet, das Ganze 5 Minuten lang geschüttelt, dann in das Hallymeter gebracht und die in der Ruhe daraus abgeschiedenen Kochsalz-Grade (= Grane) notirt. Gleichzeitig stellte man ein gemessenes Quantum derselben Milch im graduirten Cylinder hin und notirte die nach 24 Stunden abgesonderte Rahmmenge.

Nro.	Datum 1860.	Temperatur des Locals.	Abgeschiedenes Kochsalz.	Rahmgehalt.
1.	2. Juni	15° C.	6,6 Gran	8 Proc.
2.	4. „	15,5°	3,3 „	7,6 „
3.	5. „	15°	10,5 „	8,8 „
4.	6. „	15,5°	10,5 „	7,2 „
5.	7. „	16°	10,5 „	9 „
6.	9. „	17°	10 „	8 „
7.	11. „	17,5°	10,3 „	7 „

Werden die in jedem Versuche verwendeten 10 Tropfen Kalilösung und 10 Tropfen Lackmustinctur als reines Wasser betrachtet, so erhielt jede Probe (5 CC.) Milch einen Zusatz von 5 CC. (= 80 Gran) Wasser, in welchem sich 28,8 Gran Kochsalz lösen, welche also vorab von den in Arbeit genommenen 64 Gran Kochsalz abgezogen werden müssen. Von dem Reste = 35,2 Gran hatten sich in den 5 CC. Milch in No. 1: 28,6, in No. 2: 31,9, in No. 3, 4 und 5: 24,7, in No. 6: 25,2, und in No. 7: 24,9 Gran aufgelöst. Diese Zahlen sind aber, wenn sie als Maassstab der Beurtheilung der Beschaffen-

Digitized by Google

heit der Milch dienen sollen, völlig unbrauchbar, denn die Milch No. 1, welche 8 Proc. Rahm abwarf, hatte fast ebenso viel Kochsalz aufgelöst wie das ihr gleiche Volum Wasser; die im Rahmgehalte damit ganz gleiche Milch No. 6 hingegen hatte über 3 Gran Salz weniger gelöst; die Milch No. 7 mit dem geringsten Rahmgehalte (7 Proc.) hatte weniger Salz aufgelöst als No. 6; die Milch No. 2 mit 7,6 Proc. Rahmgehalt hatte über 3 Gran Salz mehr gelöst als das ihr gleiche Volum Wasser u. s. w.

Fünfte Versuchsreihe.

Versuche mit einem neuen Aräometer, unter steter Berücksichtigung der Temperatur und des Rahmgehaltes der Milch.

Das specifische Gewicht einer Flüssigkeit, welche von der Dichtigkeit des destillirten Wassers nur wenig abweicht, lässt sich mittelst der gewöhnlichen Aräometer nicht genau bestimmen. Da aber die Empfindlichkeit des Aräometers um so grösser werden muss, je grösser der Unterschied im Volum des Schwimmers und des Stiels ist, so brachte dies Herrn Professor von Fellenberg auf den Gedanken, für Mineralwasser ein derartiges Aräometer zu construiren, welches noch einen Unterschied im spec. Gewicht von 0,000031 anzugeben im Stande ist. Ich habe solche Aräometer zuerst von Glas anfertigen lassen*), und nicht nur selbst ihre grosse Bequemlichkeit und Genauigkeit kennen gelernt, sondern auch die Bestätigung davon von mehreren Seiten erhalten.

Das Volum des Stiels dieser gläsernen Aräometer verhält sich, wie ich gefunden habe, zum Volum des Schwimmers wie 1 : 148; der Stiel verdrängt nämlich 2,5 CC. Wasser, der Schwimmer aber 370 CC. Die Skala geht bis zu 180 herab, und da jeder Theilstrich = 0,000031 ist, so muss eine Flüssigkeit, worin jene bis zu 180 hervorragen soll (bei 12,5° R.), ein spec. Gew.

*) Vierteljahrsschr. für prakt. Pharm. IX. 24. 160.

Digitized by Google

von 0,000031 × 180 = 0,005580 über 1,000000, also von 1,005580 besitzen.

Das höchste spec. Gewicht, was mit diesem Aräometer ermittelt werden kann, ist also 1,005580; da ein solches aber bei der Milch niemals vorkommt, dieselbe vielmehr weit dichter ist, so ist dieses Aräometer für Milchprüfungen unbrauchbar, denn es ragt darin stets noch mit einem Theile seines Schwimmers hervor.

Ich musste daher auf die Herstellung eines etwas gröberen Aräometers als dasjenige für Mineralwässer ist, bedacht sein, was mir mit Hülfe desselben Herrn Greiner, welcher letzteres gemacht hatte, auch bald gelang. Dieses neue Aräometer ist ebenfalls von Glas und hat eine Länge von $20^1/_3$ Zoll bair. (0,50 Meter; genauer: 0,4945), wovon auf den Schwimmer $8^1/_3$ Zoll (0,20 Meter) und auf den Stiel 12 Zoll (fast 0,30 Meter) kommen. Die am Stiele befindliche Scala ist auf $10^5/_6$ Zoll (0,263 Meter) Länge von oben herab in 260 gleiche Theile (Grade) getheilt; sie sinkt bei 12,5° R. (15,6° C.) in destillirtem Wasser ganz, d. h. bis 0 ein und ragt bei derselben Temperatur in einer Flüssigkeit von 1,052 spec. Gew. ganz, d. h. bis 260 hervor. Je 5 Theilstriche (Grade) entsprechen also 0,001, und je 1 Theilstrich (Grad) entspricht 0,0002 spec. Gew. Das Verhältniss des Volums des Stiels zu dem Volum des Schwimmers ist wie 1:17, denn jener verdrängt 12 CC., dieser 205 CC. Wasser.

Mit diesem Aräometer habe ich gegen 600 Proben, von September 1860 bis dahin 1861, stets unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Temperatur und des Rahmgehalts der betreffenden Milch, angestellt. Ich lasse einige derselben hier in chronologischer Ordnung folgen.

Digitized by Google

Datum.	Temperatur der Milch.	Aräometergrade bei der beobachteten Temperatur.	Rahmprocente der Milch nach 24 Stunden.	Datum.	Temperatur der Milch.	Aräometergrade bei der beobachteten Temperatur.	Rahmprocente der Milch nach 24 Stunden.
1860 Sept.	Grad n. C.			1860 Oct.	Grad n. C.		
22.	18	161	8,5	3.	15,5	172	6
	18	131	6		11,5	191	2
23.	17	162	10	4.	14,2	174	7
	14,3	185	2		12	186	2
24.	19	165	9,5	5.	15	174	6,5
	14	165	2		8	190	2
25.	18,7	166	9	6.	14,7	175	6,7
	15	175	2		10	188	1,6
26.	22	165	11	7.	16,5	171	7
	15	167	1,7		11,8	188	1,5
27.	14,7	169	7	8.	15	175	5,5
	12,5	137	2,5	9.	15,2	175	5
28.	18	164	11,5		10,2	189	1,4
	10,5	157	2,5	10.	11,7	178	4,6
29.	19	162	9		7,8	189	1,8
	15,5	163	3,5	11.	12,4	174	4,5
30.	17	171	8		10,5	179	1,5
Oct.	9	185	2	13.	12,8	176	6
1.	21,3	161	10,5		7,5	189	2
	14,3	190	2	14.	13,6	177	5,5
2.	17	166	7,5		9,5	187	1,6
	13,3	183	2,5	15.	14,5	174	6,6

u. s. w.

Sehen wir jetzt, ob sich dieser grossen Reihe von Beobachtungen praktisch brauchbare Resultate entnehmen lassen.

Um zunächst eine klare Uebersicht zu bekommen, scheint es mir am angemessensten, einen der drei Factoren der Tabelle (Temperatur, Aräometergrade und Rahmprocente) in eine gewisse Ordnung zu bringen und die je einem Gliede dieser Ordnung entsprechenden beiden andern Factoren daran zu reihen. Ich wähle dazu den Factor der ersten Columne, die Temperatur, und zwar in aufsteigender Ordnung, also mit der niedrigsten (be-

Digitized by Google

obachteten) Temperatur beginnend. Da nun ein und derselbe Temperaturgrad häufig mehrere Male beobachtet worden ist (die 600 Beobachtungen fallen in 188 verschiedene Temperaturen), und die dabei beobachteten Aräometergrade und Rahmprocente meist verschieden ausgefallen sind, so gestattet der gewählte Modus auch bei einem dieser beiden Factoren, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, eine Art von aufsteigender Ordnung, die sich freilich so oft wiederholt, als die Temperatur eine andere wird. Aus den 600 Beobachtungen wählen wir 135 aus.

Temperatur.	Aräometergrade.	Rahmprocente.	Temperatur.	Aräometergrade.	Rahmprocente.
0	208	2,7	6,5	191	0,5
0,5	181	0,7	.	193	1,2
1,5	181	0,7	7	170	1,5
2	168	0,5	.	192	0,8
2,5	169	0,5	7,1	182	1
3	179	2	7,5	184	1
3,5	146	0,5	8	170	1
4	164	2	8,5	179	10,6
4,5	197	2	9	160	0,5
5	167	3	.	174	8,6
.	187	2,2	.	176	10
.	192	0,5	.	192	1
.	193	1	9,5	171	1,6
.	194	1	10	173	10,5
.	195	0,5	.	184	1
.	195	2	.	184	5,4
.	196	1	10,5	157	2,5
.	197	0,5	11	166	24
5,5	196	0,5	.	170	1,3
.	196	2,6	.	178	8,5
6	155	1,5	.	180	9
.	183	1	.	180	8
.	186	1	11,5	176	9
6	187	9,5	12	164	8,5
.	189	1	.	167	25
.	191	0,5	.	173	8
.	195	2	.	179	11,5
6,5	170	0,5	12,5	137	2,5
.	184	9	13	150	10

Digitized by Google

Tempe-ratur.	Aräometer-grade.	Rahm-procente.	Tempe-ratur.	Aräometer-grade.	Rahm-procente.
13	172	24	19,5	169	6
.	172	8	.	181	1
.	178	8	20	143	38
.	179	8	.	151	26
13,6	177	5,5	.	152	34
14	165	2	.	173	7
.	172	7,3	.	181	0,5
.	192	1	.	185	0,5
14,5	171	9,3	20,5	167	9
15	158	37	21	167	8
.	160	25	.	184	0,1
.	167	1,7	21,5	138	34
.	175	1,5	.	157	10
.	177	7	22	151	27
15,5	163	3,5	.	162	9
16	156	34	.	163	6,5
.	164	25	.	164	8,6
.	172	8	22,5	164	10
16,5	171	7	.	165	7
17	153	33	.	165	6
.	162	10	23	127	40
.	162	1,5	.	162	9,5
17,5	155	28	.	167	6
.	174	7,5	24	161	10
.	181	1	.	162	11
18	131	6	.	165	6
.	155	30	24,5	168	4,5
.	178	6	25	159	11,5
.	182	1	.	161	6
.	185	0,1	25,5	158	7,5
18,5	174	8,2	.	159	10
19	145	36	26	160	5
.	152	29	.	163	5
.	162	9	26,6	162	5,6
.	171	6	28,2	157	8,5
.	181	1	28,5	157	8
.	185	0,1	29	152	9
19,5	140	41			

Beim Ueberblicke dieser nach den beobachteten Temperaturen geordneten Tabelle ergiebt sich — ich stehe nicht an, die Sache gleich beim rechten Namen zu nennen — das trostlose Resultat, dass sie keine zum Zwecke

Digitized by Google

der Prüfung der Milch auf ihre Güte*) mit Sicherheit zu verwendende Anhaltspuncte darbietet, daher auch dieses neue, sehr empfindliche Aräometer und mithin kein Aräometer im Stande ist, den Werth der Milch stets unzweideutig anzugeben. Zum Beweise, dass die so eben gezogene Folgerung durchaus nicht übertrieben ist, will ich sogleich einige Thatsachen, der Tabelle entnommen, vorführen.

Bei 5° C. wurden 9 Beobachtungen gemacht. Der natürliche Gang sollte nun sein, dass mit der Zunahme der Aräometergrade, also je höher die Scala aus der Milch hervorragt, oder was dasselbe ist, mit der Zunahme der Dichtigkeit der Milch, der Rahmgehalt abnähme. Allerdings entspricht innerhalb jener Temperatur der niedrigste Stand des Aräometers auch der mindest magern Milch der 9 Proben; während aber diese 3 Proc. Rahm habende Milch 167° des Aräometers zeigte, zeigte die 2,2procentige 187, also 20 Grade mehr, die 2procentige 195, die 1procentige 193, 194 nnd 196, und die 0,5procentige 192, 195 und 197. Es besteht somit gar kein verhältnissmässiger Zusammenhang zwischen den Aräometergraden und den Rahmprocenten, und selbst an Widersprüchen ist kein Mangel, indem einige höhere Grade besserer Milch eigen sind, als einige niedrigere. Weiter unten kommen noch auffallendere Widersprüche vor.

Bei 6° C. wurden 12 Beobachtungen gemacht. Unter diesen gab Milch von 155° nur 1,5 Proc. Rahm, dagegen solche von 187° 9,5 Proc. und solche von 195° 2 Proc., letztere stimmte also in ihrem Fettgehalte fast überein mit der von 155°. Ferner zeigte Milch von 1 Proc. 5 verschiedene, von 0,5 Proc. 3 verschiedene Aräometergrade.

Bei 6,5° C. wurden 5 Beobachtungen gemacht, 170°

*) Ich schätze, wie früher, die Güte der Milch als Handelswaare lediglich nach ihrem Rahmgehalt; einen anderen praktischen Anhaltepunct kann ich nicht finden.

Digitized by Google

entsprachen 0,5 Proc., 184° 9 Proc., 191° wiederum 0,5 Proc. und 193° 1,2 Proc. Rahm.

Bei 7° C. wurden 7 Beobachtungen gemacht. Sämmtliche Aräometergrade von 165 bis 192 gehören magerer Milch an, und die höchstgradige hatte nur um die Hälfte weniger Rahm als die niedrigstgradige.

Zu ganz ähnlichen Betrachtungen führen die bei 7,2, bei 7,8, bei 8, bei 8,3, bei 8,8° C. etc. gemachten Beobachtungen, indem hier ebenfalls lauter magere, nicht über 2 Proc. Rahm enthaltende Milch die verschiedensten Dichtigkeiten besass.

Bei 9° C. wurden 12 Beobachtungen gemacht. Die magerste Milch (0,5 Proc.) zeigte das geringste specifische Gewicht (160°), dagegen 10procentige eine um 16° grössere, 10,5procentige eine um 24° grössere Dichtigkeit, und 192gradige stimmte im Rahmgehalte mit der 160gradigen beinahe überein.

Beispiele, wo magere Milch geringeres specifisches Gewicht zeigte als fette, kommen auch in den bei 9,5, bei 9,8, bei 10, bei 11,8, bei 12,5, bei 14° C. etc. gemachten Beobachtungen vor.

Bei 11° C. 166° zeigende Milch gab 24 Proc. Rahm, bei derselben Temperatur um 4 Grade dichtere nur 1,3 Procent, und wiederum 180gradige 9 und 8 Procent.

Bei 12° C. gab die leichteste Milch 8,5 Proc., die um 3 Grade dichtere 25 Proc., und die um 15 Grade dichtere 11,5 Proc. Rahm.

Nicht zu vereinigende Widersprüche liefern auch die zwölf Milchsorten von 13° C., denn 10procentige zeigte 150°, 0,5procentige 162°, 24procentige und 8procentige 172°, wiederum 8procentige 178 und 179°.

Die meisten Beobachtungen, nämlich 22, wurden bei 15° C. gemacht, aber auch diese sind reich an Widersprüchen. 37procentige Milch zeigte 158°, 25proc. 160°, also nur 2 Grade mehr, 1,7proc. 167°, 8proc. 171, 173, 175 und 178, aber 5,5proc., 2proc. und 1,5 proc. ebenfalls 175° u. s. w.

Digitized by Google

Aehnliche Unregelmässigkeiten bieten die bei 15,2, bei 15,5, bei 16, bei 16,2, bei 17, bei 18 und bei 19° C. gemachten Beobachtungen dar. Bei 18° C. zeigte 6procentige 131 und 178°, 30procentige 155°.

Bei 20° C. zeigte 26procentige und 34procentige Milch fast gleiche Dichtigkeit.

Bei 22° C. war 27procentige und 9procentige Milch nur um 9 Grade verschieden.

Die Ursache aller dieser Unregelmässigkeiten und Widersprüche kann nur darin begründet sein, dass die übrigen (aufgelösten) Bestandtheile der Milch*) mit dem progressiven und regressiven Gehalte des Rahms (Fetts) sehr häufig gleichen Schritt halten, mithin also in demselben Grade zu- und abnehmen wie der Rahm. Um was also die Milch durch eine grössere Menge Fett specifisch leichter wird, nimmt sie durch eine grössere Menge der übrigen Bestandtheile an Dichtigkeit wieder zu. Nur so ist es zu erklären, dass z. B.

Grad C.		Grad	Proc.			Grad	Proc.	
bei 6,5	Milch v.	170	0,5	Rahm, u.	Milch v.	184	9	Rahm gaben
„ 9	—	160	0,5	—		174	8,6	—
„ 10	—	173	10,5	—		173	1,2	—
„ 11	—	166	24	—		170	1,3	—
„ 12,5	—	137	2,5	—		161	35	—
„ 13	—	162	0,5	—		172	24	—

Diese Beispiele, welche aus obiger Tabelle noch ansehnlich vermehrt werden könnten, mögen dem Gesagten zur Stütze dienen. Liegt hierin nun schon ein vollgültiger Grund, jede Art von Aräometer als Mittel zur Prüfung der Milch auf ihren Handelswerth zurückzuweisen, so liefert die Tabelle auch noch Anlass zu Betrachtungen anderer Art. Sie zeigt nämlich ferner, dass mit der Zu- und Abnahme des Rahms die Zu- und Abnahme der übrigen Bestandtheile keineswegs immer harmonirt oder in einem regelmässigen Verhältniss steht, es kommen vielmehr hierbei die frappantesten Ano-

*) Milchzucker, Käsestoff und Salze, hier summarisch genommen.

Digitized by Google

malien vor. Manchmal kehrt sich das Verhältniss sogar um, d. h. die rahmärmere Milch ist eben so reich oder reicher an den übrigen Bestandtheilen als die rahmreichere, wird dadurch in der That specifisch schwerer als die letztere, und es tritt dann bei verschiedenen Milchproben (bei ein und derselben Temperatur) mit der Zunahme der Aräometergrade eine Abnahme des Rahmgehalts ein, welche Reihenfolge indessen meist so unregelmässig verläuft, dass selbst abgesehen von obigen Factis, sich nicht einmal daraus ein praktisch brauchbarer Anhaltspunct entnehmen lässt. Dergleichen Beobachtungen, wo mit dem Steigen des specifischen Gewichts der Milch ihr Fettgehalt sich vermindert, weist die Tabelle z. B. unter den Temperaturen 8,5°, 13,5°, 14,5°, 21,5°, nach; sie sind aber, wie gesagt, völlig unbrauchbar, weil sie

1) durchaus keine Regelmässigkeiten zeigen, und
2) unter den vielen andern dagegen sprechenden Beobtungen zu vereinzelt stehen.

Es wäre daher ein grober Irrthum, wenn man aus ein Paar Versuchen mit einem empfindlichen Aräometer, welche ergeben hatten, dass eine fette Milch specifisch leichter war als eine magere, den Schluss ziehen wollte, in derselben Weise müsse sich auch jede andere damit geprüfte Milch verhalten, d. h. die leichtere müsse fett und die schwerere mager sein.

Nicht minder trügerisch wäre es, für die Prüfung der Milch vermittelst des Aräometers eine Scala dadurch herstellen zu wollen, dass man eine fette Milch allmälig mit immer mehr Wasser verdünnt und nach jedesmaliger Verdünnung den Standpunct, welchen der Aräometer in der Mischung einnimmt, notirt. Das Trügerische dieses Verfahrens leuchtet ein, wenn ich daran erinnere, dass mit dem Zusatze von Wasser nicht bloss das Fett, sondern auch der übrige Gehalt der Milch gestreckt wird, und dass dabei der Standpunct der abgerahmten Milch ganz ausser Acht bleibt, welche sich von derjenigen Milch, von der sie stammt, wohl durch verminderten oder

Digitized by Google

gänzlich fehlenden Rahm, nicht aber durch eine Verminderung des übrigen Gehaltes unterscheidet.

Solche Experimente, aus wenigen Thatsachen weit reichende Folgerungen zu ziehen, sind gerade in dem gegebenen Falle ganz unzulässig; die Ursache dieser Unzulässigkeit liegt in der so wandelbaren Constitution der Milch selbst und entzieht sich daher aller und jeder Beherrschung von unserer Seite — dies wenigstens ist meine innige Ueberzeugung, welche freilich erst nach jahrelangen und mühsamen Beobachtungen und nach langem Widerstreben sich bei mir befestigt hat. Es war niederschlagend, endlich zu dem Geständniss zu gelangen, dass die vielen Versuche nur ein negatives Resultat geliefert hatten; allein der Wahrheit musste die Ehre gegeben werden, und es ist, wie ich glaube, nicht nur nicht werthlos, sondern selbst von grossem Werthe, nun unzweifelhaft zu wissen, dass die Prüfung der Milch auf ihr spec. Gewicht keine Beurtheilung ihrer Güte gestattet.

Was, wird der Leser fragen, bietet uns der Verf. nun für das negative Ergebniss seiner bis hierher gelangten Arbeit? Darauf habe ich leider vorerst keine befriedigende Antwort, muss mich vielmehr dahin bescheiden, dass das einzige untrügliche Mittel, die Güte der Milch zu beurtheilen, bis jetzt nur darin besteht, dieselbe mehrere Stunden lang in einem graduirten Cylinder der Ruhe zu überlassen und die dann ausgeschiedene Rahmmenge abzulesen. Alle Milch, welche als nicht abgerahmte verkauft wird und unter 5 Proc. Rahm giebt, ist als gefälscht anzusehen.

Digitized by Google

Ueber die Löslichkeit des gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natrons in Wasser;

von

G. C. Wittstein.

Bekanntlich hat Ferrein*) die seitherige Angabe aller Lehrbücher, dass das gewöhnliche krystallisirte phosphorsaure Natron sich in 4 Theilen kaltem und in 2 Theilen heissem Wasser auflöse, einer Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass dieses Salz bei + 13° C. erst von 11,73 Theilen Wasser aufgelöst werde, seine Löslichkeit in kochendem Wasser aber eine fast unbeschränkte sei.

Jüngst hat Neese**) ebenfalls Versuche darüber angestellt und kommt zu dem Schlusse, dass die frühere Angabe über die Löslichkeit des phosphorsauren Natrons wohl die richtigere sei.

Es verlohnt sich wohl der Mühe zu untersuchen, wie Neese zu diesem Schlusse gelangt ist.

Bei 15° C. wurde 1 Th. Salz von 6,7 Th. Wasser aufgenommen
„ 20° C. „ 1 „ 5,8 „
„ 25° C. „ 1 „ 3,2 „

Die erst erhaltene Lösung setzte man in einen dunklen Keller, dessen Temperatur 12° C. betrug. Nach 18 Stunden hatten sich noch keine Krystalle ausgeschieden und wurde dies als Beweis angesehen, dass auch bei dieser Temperatur die Löslichkeit des Salzes nicht auffallend abnehme.

Das phosphorsaure Natron gehört zu denjenigen Salzen, deren Löslichkeit in Wasser schon bei nur schwacher Erhöhung der Temperatur auffallend zunimmt. Ich habe diese Thatsache bei Anfertigung seiner Lösung als Reagens unzählige Male zu beobachten Gelegenheit gehabt.

*) Wittstein's Vierteljahresschrift. VII. 244.
**) Pharm. Zeitschrift für Russland. 1862. No. 5. S. 101.

Digitized by Google

Gewöhnlich übergiesse ich in einem Glaskolben das Salz mit der 5 — 6 fachen Menge Wasser und stelle den Kolben auf eine warme Eisenplatte, um es rasch in Lösung zu bringen; nach erfolgter Lösung wird dann filtrirt und so lange nachgewaschen, bis die ganze Solution das Dreizehnfache des angewandten Salzes beträgt. So wie nun der Boden des Kolbens eben anfängt sich zu erwärmen, zergeht das Salz fast so schnell wie weisser Zucker, zu einem Syrup, der beim Umschütteln sofort verschwindet, nnd ist in kurzer Zeit vollständig gelöst, bevor noch der Boden des Kolbens so heiss geworden war, dass man ihn nicht ohne Schmerz in die Hand stellen kann. Aus der so bereiteten Solution krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur niemals etwas heraus; früher aber, als ich dieselbe noch in dem Verhältniss von 1 Th. Salz und 9 Th. Wasser machte, fand sich — zwar nicht nach ein Paar Tagen, aber sicher nach ein Paar Wochen — der Boden der Flasche immer mit einer starken Krystallkruste bedeckt, und diese Wahrnehmung gab den Anlass zu den Versuchen Ferrein's.

Ferrein ermittelte die Löslichkeit bei 13° C.; dies war die Temperatur des Locals am Tage; während der Nacht betrug dieselbe unbezweifelt weniger als 13°. Neese operirte zuerst bei 15° und fand das Löslichkeitsverhältniss wie 1: 6,7; bei 20° ergab sich das Verhältniss wie 1 : 5,8 und bei 25° wie 1 : 3,2. Addirt man 6,7 zu 5,8 und 3,2, so erhält man als Summe 15,7, welche mit 3 dividirt 5,23 giebt. 1 : 5,23 wäre mithin die Löslichkeit des phosphorsauren Natrons in kaltem Wasser, wenn man diese Durchschnittszahl annimmt, was jedoch nicht richtig sein kann, denn die Temperatur, wobei die drei Versuche angestellt wurden, differirte von 15 bis 25°, und das ist gerade bei einem solchen Salze von grösstem Einflusse. Also selbst die für Neese's Annahme günstigste, jedoch nicht richtige Zahl (5,23) berechtigt nicht zu dem Schlusse, dass die frühere Angabe über die Löslichkeit

Digitized by Google

des phosphorsauren Natrons in kaltem Wasser (1 : 4) die richtige sei.

Dass die bei 15° erhaltene Lösung beim Verweilen im Keller von 12° Temperatur nach 18 Stunden keine Krystalle abgeschieden hatte, beweist gar nichts, oder vielmehr beweist nur, dass eine solche Ausscheidung so rasch nicht erfolgt; nach 14 Tagen würde sich das Verhältniss anders gestaltet haben.

Der zweite Schluss Neese's, nämlich dass auch die frühere Angabe über die Löslichkeit des phosphorsauren Natrons in heissem Wasser die richtigere sei, widerspricht gleichfalls seinen eigenen Versuchen, denn er fand die Löslichkeit in der Hitze eben so unbegränzt wie Ferrein.

Es bleibt folglich unbestritten, dass sich das phosphorsaure Natron in kaltem Wasser viel schwerer und in heissem Wasser viel leichter löst, als man früher angenommen hat. Die Löslichkeit wächst aber mit der Zunahme der Temperatur unverhältnissmässig schnell.

Digitized by Google

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Vorkommen von Kohlenkalk-Petrefacten in Oberschlesien;

von

Carl v. Albert aus Bernburg,
d. Z. in Berlin.

(Abdruck a. d. Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft, Jahrg. 1862 *).)

Auf der Grube Caroline bei Hohenlohehütte in Oberschlesien (Beuthener Kreis) ist in neuester Zeit ein Fund von Kohlenkalk-Petrefacten in Schichten, die den durch Abbau bekannten Lagen des productiven Steinkohlengebirges unmittelbar untergelagert sind, gemacht, welcher verbunden mit interessanten Lagerungs-Verhältnissen die Aufmerksamkeit der Paläontologen und Geognosten in hohem Maasse verdient. Die grosse Reichhaltigkeit des Lagers, die Mannichfaltigkeit und Neuheit in den Formen der eingeschlossenen Fauna, so wie die meist gute Erhaltung der Exemplare versprechen für die Paläontologie eine wesentliche Bereicherung; gleichfalls möchte sich aus den Eigenthümlichkeiten der Lagerung Manches von Interesse für die Geognosie ergeben. Bei der Classificirung der Schichten sowohl als bei Bestimmung der Versteinerungen ist von grosser Wichtigkeit, dass ein solcher Fund in der betreffenden Abtheilung des Kohlengebirges nicht allein da steht. Es lässt sich vielmehr mit dem in Rede stehenden Vorkommen ein bereits vor längerer Zeit in England Coalbrook Dale

*) Vom Herrn Verfasser eingesandt. B.

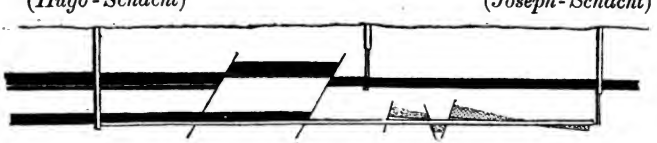
Digitized by Google

bekannt gewordenes Auftreten von Kohlenkalk-Petrefacten im productiven Kohlengebirge vielfach parallelisiren. Dazu berechtigt vorzüglich die überraschende Aehnlichkeit und theilweise Identität der Versteinerungen; ein zweites günstiges Moment bildet der Charakter der versteinerungsführenden Lagen, freilich nicht, wie unten gezeigt werden wird, der des umgebenden Gebirges. Durch näheres Erforschen und Vergleichen beider Vorkommnisse wird ein Anhaltspunct für die Stellung der in Frage stehenden Schichten und damit für die Constitution des oberschlesischen Steinkohlengebirges gegeben sein, für dessen Untersuchung man bereits so viel Mühe und Arbeit aufgewendet hat.

Eine beschreibende Vergleichung der Petrefacten beider Orte wird voraussichtlich bereits durch Herrn Prof. Römer in Breslau unternommen. Es möge hier nur die vorläufige Notiz dieses interessanten Vorkommens und der dabei auftretenden Lagerungsverhältnisse ihren Platz finden.

Auf der Caroline-Grube sind 3 Flötze von verschiedener Mächtigkeit vorhanden, deren oberstes Fannyflötz 4 Lachter mächtig, das zweite, dicht darunter liegende Glücksflötz mit circa $1^1/_2$ Lachter, das dritte und tiefere Carolineflötz mit 2 Lachter 60 Zoll. Das Grubenfeld ist im Allgemeinen durch Verwerfungen und Sprünge, Sattelbildungen und andere Störungen von grosser Unregelmässigkeit. Die Teufe unter Tage ist wie in Oberschlesien gewöhnlich nicht bedeutend. Auf dem obersten Flötze, das zu Tage ausgeht, wird seit einiger Zeit Tagebau getrieben. Die Kohle ist eine sich zur Verkoakung eignende, gute Sinterkohle.

(*Hugo-Schacht*) (*Joseph-Schacht*)



Digitized by Google

In neuerer Zeit trieb man von dem Fürst Hugoschacht, circa 40 Lachter tief, einen im Carolineflötz angesetzten Querschlag, um eine neue Feldespartie damit zu lösen. In der Entfernung von 38 Lachter vom Schachte traf man im Querschlag einen kleinen Sprung, welcher das Flötz um die Mächtigkeit von ca. $1^1/_2$ Lachter verwarf. Mit der Sohle des Flötzes im Dache des Querschlags ging man weiter und fand bei 88 Lachter vom Schachte einen zweiten Sprung vor, der das Flötz um ca. 15 Lachter ins Hangende verwarf. In der weitern Erstreckung ist das Flötz von hier ab bis zu dem Josephschachte, den man mit dem Querschlage anfahren wollte, bekannt, und steht fest, dass es in dieser ganzen Ausdehnung keine Störungen seiner Lage erlitten hat. Um so auffälliger musste es sein, dass man mit dem Querschlage, den man vom Hauptsprunge ab nun im Liegenden des Carolineflötzes weiter trieb, einen neuen Sprung anfuhr, der, wie sich ergab, ein kleines Flötz von 30 Zoll M. in das Hangende hineinführte. Ein zweiter Sprung zog dasselbe wieder in das Liegende des Ortes, von wo durch einen dritten Sprung von neuem in das Hangende des Querschlags geworfen wurde. Von da ab hat das Flötz ein ungestörtes und flaches Fallen, welches indess bewirkte, dass es noch vor Beendigung des Querschlags in dessen Sohle kam. Das Liegende des Flötzes ist ein lichter, weisslicher, grobkörniger Sandstein mit Schwefelkies. Als Hangendes fand man eine Schieferthonlage von $1^1/_2$ Lachter M., welche sehr reich an Thon-Eisensteinnieren war. Die Grösse der einzelnen Nieren ist bedeutend. Ihre Schwere steigt bis $^1/_2$ Centner. Sie sind sehr wenig von Schwefelkies verunreinigt und haben bei ihrer Verschmelzung in den Hohöfen der Hohenlohe-Hütte in kleinen Quantitäten als Zuschlag gute Resultate gegeben. Sie können daher für den Betrieb der umliegenden Hohöfen, welche bisher die mulmigen Brauneisenerze des Muschelkalks verschmelzen, von Wichtig-

Digitized by Google

keit werden. Es soll auch in Folge dessen bald ein ausgedehnter Bau in dieser Lage umgehen.

In den Thonschieferlagen kam zugleich mit den Eisensteinnieren eine sehr reiche Fauna eingeschlossen vor, wovon eine allgemeine Uebersicht der Formen unten gegeben wird. Die Muscheln sind theils in Eisenstein umgewandelt mit Beibehaltung der vollen Form, — und in diesem Falle sind sie selten in den Nieren selbst, sondern meist neben denselben zu finden; theils sind sie als Abdrücke in dem Schieferthon vorhanden. Die Erhaltung ist, ausser bei einer Brachiopode, Lingula, nur in Steinkernen. Es ist sehr selten, dass sich noch ein Theil der ursprünglichen Schale zeigt. Als die in grösster Anzahl vorkommenden Muscheln sind anzuführen Productus, Bellerophon und die Nautileen. Die Erhaltungsweise der Muscheln in den Thoneisensteinen von Coalbrook Dale in England ist dieselbe, und ebenso sind die am häufigsten sich dort findenden Muscheln Productus, Nautileen, und wenigstens in einzelnen Lagen Bellerophon.

Unter dem genannten kleinen Flötze von 30″ M. sind auf Caroline-Grube keine weitern Kohlenlager bekannt. Indess hat man mit dem tiefen Bohrloche zu Königshütte, welches am 26. Juli 1862 bei 2006⅔′ Teufe = 301 Lachter, nachdem man 105 Gebirgsschichten verschiedener Mächtigkeit durchsunken hatte, eingestellt ward, noch unter dem tiefsten Flötze der Königs-Grube, dem Sattelflötze, welches dem Carolineflötze auf Caroline-Grube parallel zu stellen ist, — 8 kleinere Flötze erbohrt, darunter eines mit 8′ M. in 680′ Teufe. Das tiefste der hier erbohrten Flötze fand sich in einer Teufe von 1711′ 9″ unter Tage, oder 1571, 9″ unter dem Sattelflötz, und hatte eine Mächtigkeit von 2′ 6″. Das ganze durchsunkene Gebirge zeigte neben jenen Kohlenflötzen vielfach Schichten von Schieferthon, Brandschiefer und taubes Kohl mit Kohlenschmitzen. Diese wechsellagerten mit Sandsteinen von grauer Farbe, häufig Glimmer enthaltend, und nur selten ist das Auftreten von kalkhaltigem Gestein. Das

Digitized by Google

Ansehen des Gebirges neigt also mehr den grauen und dunklen Farben zu. In der Teufe von 190′, 6 Lachter unter dem Sattelflötz, hat man denn ebenfalls jenes Lager von Thoneisensteinen, direct entsprechend dem Vorkommen auf Caroline zwischen Lagen von Schieferthon und Sandstein mit Schwefelkies gefunden. Man kennt dasselbe auch aus den Bauen der Königsgrube und hat hier nicht die Mannichfaltigkeit von Versteinerungen beobachtet wie an der vorhin erwähnten Localität. Crinoiden-Reste sind das Hauptsächlichste, was in grösserer Anzahl daraus bekannt geworden ist.

Für die tiefern Schichten des Gebirges scheint zwischen Coalbrook Dale und Oberschlesien ein verschiedenes Verhältniss obzuwalten. Das *lower coal and ironstone,* welches die Petrefacten des oberschlesischen Lagers enthält, liegt dort unmittelbar auf dem gänzlich unproductiven *millstone grit,* der durch eine helle weisse Farbe sich auszeichnet. Das productive Kohlengebirge scheidet man noch in zwei Abtheilungen, von denen nur die untere kohlenführend ist. In dieser letztern herrschen vor Schiefer mit Eisensteinen, harte, zuweilen conglomeratartige Sandsteine von sehr heller Farbe mit Kohlenschichten, während im obern Theile mit lichter, grauer, gelber und rother Färbung Schiefer und Sandsteinschichten mit Kalklagern sich finden. Der Thon-Eisensteinlager, zwischen denen die Kohlenflötze liegen, sind viele. Sie enthalten eben jene Fauna eingeschlossen, die mit der oberschlesischen in Vergleich zu stellen ist. Nach einer Monographie dieser Gegend in den *Transactions of the geol. Soc. of London. Sec. Ser. Vol. V. Part III.* 1840 sind es vorzöglich Spirifer, Bellerophon, Nautileen und Conularien, Molukken-Krebse, nicht Trilobiten (*vid. Quenstedt Epochen der Natur. S.* 385) nebst Pflanzenresten, wie sie gewöhnlich im Kohlengebirge vorzukommen pflegen. Während nun diese Versteinerungen mit den oberschlesischen leicht in Parallele gestellt werden können, ebenso wie das Vorkommen der Thoneisensteine Anknüpfungspuncte

Digitized by Google

bietet, so lässt sich doch nicht das Gleiche von den untergelagerten Bildungen sagen. Dieselben stehen vielmehr auf der einen Seite als unproductiv in Coalbrook Dale, auf der andern als unzweifelhaft productiv in Oberschlesien einander gegenüber.

Die Betrachtung der speciellen Lagerungs-Verhältnisse auf Grube Caroline, wie sie in dem erwähnten Querschlage erkannt worden sind, bietet noch Interesse. Man erkennt leicht, dass in dem aufgeschlossenen Gebirge, wie es das beigefügte Profil zeigt, zwei von einander im Alter verschiedene Sprungsysteme herrschen. Wie oben bereits angeführt, kennt man die Lagerung des Carolineflötzes vom Hauptsprunge ab bis zum Josephschachte durch frühern Bau, und hat in dem Verhalten desselben auf der ganzen Strecke keine Störungen, welche das Vorhanden von Sprüngen im Liegenden verrathen, oder gar Verwerfungen des Flötzes selbst gefunden. Dasjenige Sprungsystem, welches das im Liegenden des Carolinenflötzes gelegene kleine Flötz von 30″ verwirft, muss man demnach, der gewöhnlichen Regel gemäss, als das ältere ansehen gegenüber demjenigen, durch welches das Carolineflötz sowohl als die darüber liegenden Glücks- und Fannyflötz verworfen werden. Man könnte deshalb leicht versucht sein zu der Annahme, dass, bei Bildung dieser ältern Verwerfungen, das darüber liegende Carolineflötz noch nicht existirt habe, dass ferner auf einen grössern Zeitabschnitt hier zu schliessen sei, welcher die überliegende productive Hauptperiode von einer untern minder productiven trennt. Unterstützt wird diese Annahme einer Trennung in der Bildungsperiode des dortigen Steinkohlengebirgs allerdings durch das verschiedene Verhalten der obern und untern Abtheilung in Hinsicht auf die Art und Grösse der Productivität. Die erstere derselben hat bedeutende Flötzmächtigkeiten dicht übereinander gelagert aufzuweisen, während die letztere meist kleine Flötze, das grösste von 8′ in grosser Tiefe, und taubes Kohl enthält, Charaktere, welche theilweise dem

Digitized by Google

Culmgebirge angehören. Bedenkt man aber, dass oft Sprünge und Störungen der Lagerung bei Gegenwart eines nur mässigen Bergmittels, ohne weitere Spuren ihrer Anwesenheit in höher liegenden Schichten zurückzulassen, verschwinden, dass sich Klüfte ebenso schliessen und verlaufen können, so gewinnt jene Behauptung eine Unsicherheit, welche zu keinen Schlussfolgerungen mehr berechtigt. Die Sohle des Querschlags auf Caroline liegt fast 15 Lachter unter dem Carolineflötz, also vollkommen hinreichend, um die Wirkungen der Sprünge, welche eine Verwerfung des kleinen Flötzes von nicht mehr als 1 bis $1^1/_2$ Lachter hervorbringen, der weitern Wahrnehmung zu entziehen. Auch die Bezeichnung der untern Partie als eines kohlenführenden Culmgebirges möchte vorerst noch zweifelhaft sein. Der Charakter der Productivität fehlte bisher dem Culmgebirge und müsste dieselbe in diesem Falle gewiss sehr hoch zu nennen sein. Die gänzliche Abwesenheit von kalkigem Gestein, welche durch die Bohrtabelle des tiefen Bohrlochs zu Königshütte constatirt wird, wäre ebenfalls ein Mangel dieser Annahme.

Kann nach dem Ganzen eine Betrachtung der Lagerungs-Verhältnisse noch nicht zu einem sichern Resultate führen, so bleibt doch ein Weg der Forschung übrig, welcher bereits so oft und einzig zum Ziele geführt hat. Es wird der Paläontologie durch vergleichende Untersuchung der Petrefacten vorbehalten sein, bestimmte Verhältnisse für das Schichtensystem Oberschlesiens zu geben.

Zum Schluss möge eine summarische Uebersicht der bisher aufgefundenen Petrefacten dazu dienen, um von dem Charakter derselben und der Reichhaltigkeit der Fundstätte Anschauung zu geben:

1. Pelecypoden: Pecten und Aviculaarten, stets als Abdruck im Schiefer. Von Zweimusklern: Nucula und andere, deren Gattung indess durch die Erhaltung als Steinkern nicht bestimmbar ist.

2. Brachiopoden: Productus in 4 Species; *Leptaena*

Digitized by Google

rugosa —. Lingula als häufige Muschel, stets mit erhaltener Schale.

3. Gasteropoden: Natica, Euomphalus, Bellerophon.

4. Pteropoden: Conularia? durch mangelhafte Erhaltung nicht zu bestimmen.

5. Cephalopoden: in grosser Menge. Vorzüglich Nautileen und zwar Orthoceras und Nautilus. Clymenien scheinen zu fehlen. Ferner sind Goniatiten in mehreren Species da.

6. Crinoiden: sind selten, doch in Stengelgliedern und als Abdrücke im Schiefer erhalten.

7. Trilobiten: sind vorhanden und zwar ächte Kohlenkalk-Trilobiten.

8. Fischzähne: mehrfach, von der Form, die durch Hybodus im Muschelkalk repräsentirt wird.

9. Pflanzenreste: als Stengel, Blätter, Früchte sind viele da. Ihre Erhaltung ist theils verkiest, theils als Abdruck im Schiefer. Meist undeutlich.

Bemerkung über die warzenförmige Oberflächenform des Copal;

von

Prof. Dr. H. R. Göppert in Breslau.

Zu eigenthümlichen, organischen Formen ähnlichen Bildungen giebt der Verwitterungsprocess verschiedener in mehr oder minder feuchter Erde befindlicher Harze Veranlassung. So beim Bernstein, dessen Oberflächen an grösseren Stücken oft bis 2 Linien tiefe unregelmässige sechseckige Sprünge zeigt, unter welchen nach Entfernung der gewöhnlich bröcklichen Masse regelmässige sechseckige Zellen auf dem noch festen Theile des Bernsteins zum Vorschein kommen, welche concentrische um einen kleinen Höcker laufende schwach vertiefte Kreise einschliessen. Im Jahre 1843 habe ich in meine Arbeit über die Pflanzenreste im Bernstein dergleichen

Digitized by Google

beschrieben und abgebildet (Tab. VI. Fig. 9—12). Neuerdings werde ich wieder daran erinnert, als mir Herr Apotheker Oswald in Oels auf höchst dankenswerthe Weise sehr schöne Exemplare von aus der Erde gegrabenen Copal aus Zanguebar verehrt, die auf der verwitterten Oberfläche ähnliche Sprünge und unter derselben aber nach Entfernung des Verwitterten kleine sehr regelmässig spiralig gestellte Wärzchen zeigten, wie sie mehrere Sorten Copal ganz allgemein bemerken lassen. Schon längst vermuthete ich wohl eine ähnliche Ursache dieser auffallenden Oberflächenform, vermochte sie aber erst jetzt näher nachzuweisen, worauf vielleicht bisher noch nicht geachtet worden ist. In mehreren durchsichtigen Exemplaren, jenes von dem Herrn Kaufmann Oswald in Zanguebar, Bruder des gütigen Gebers, gesammelten Copal, befanden sich auch trefflich erhaltene Blätter und Flügelfrüchte wie auch Termiten, welche letztere dem hiesigen zoologischen Museum übergeben wurden.

Digitized by Google

III. Monatsbericht.

Dicyandiamid.

Eine wässerige Lösung von Cyanamid verwandelt sich, wenn sie mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und bei gelinder Wärme stehen lässt, nach kurzer Zeit in eine Krystallmasse, die mit dem Cyanamid polymer ist und als Dicyandiamid, $C^4H^4N^4$, bezeichnet wird. Dieser Körper krystallisirt nach J. Haag aus kochendem Wasser in farblosen Blättchen, ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd eine in farblosen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C^4H^4N^4 + AgO, NO^5$. Auch existirt ein Dicyandiamid, in dem 1 At. Wasserstoff durch Silber vertreten ist, wie aus der Formel $C^4H^3AgN^4$ ersichtlich ist.

Aus dem Dicyandiamid entsteht das Dicyandiamidin, wenn eine Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Säuren eingedampft wird. Der neue Körper besitzt basische Eigenschaften und giebt mit Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure wohl charakterisirte Salze. Er entsteht aus dem Dicyandiamid durch Aufnahme von 2 HO, entspricht also der Formel $C^4H^6N^4O^2$. Aus dem schwefelsauren Salze durch kohlensauren Baryt abgeschieden, lässt sich das Dicyandiamidin in kleinen, farblosen, perlmutterglänzenden Kryställchen erhalten, die sich in Alkohol schwierig, in Wasser ungemein leicht lösen und das Hydrat der Base darstelllen. Dieses hydratische Dicyandiamidin $= C^4H^8N^4O^4$ ist dem Harnstoff polymer und kennzeichnet sich durch die Eigenschaft, unter Austritt von 2 Aeq. Wasser Salze zu bilden, so wie durch seine stark alkalische Reaction, deutlich als Ammoniumbase.

Analog, wie im Dicyandiamid durch Ag, lässt sich im Dicyandiamidin 1 At. H durch Cu vertreten, die Verbindung besteht aus $C^4N^4H^5CuO^2$. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 22—33.*) *G.*

Digitized by Google

Allophansäure.

Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol erhielten Liebig und Wöhler eine Verbindung, die sie als den Aether einer eigenthümlichen Säure, als Allophansäureäther, betrachteten. Um nun auch das Verhalten der Cyansäure zu mehrsäurigen Alkoholen kennen zu lernen, liess A. Baeyer Cyansäure auf Glycol und Glycerin einwirken.

Das Glycerin absorbirt mit Leichtigkeit die Dämpfe der Cyansäure und verwandelt sich dabei in eine weisse klebrige Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die Zusammensetzung $C^{10}H^{10}N^2O^{10}$ besitzt und also durch Addition von 2 Aeq. Cyansäure zu 1 Aeq. Glycerin entstanden ist. Diese Verbindung, allophansaures Glycerin genannt, hat weder Geruch noch Geschmack, löst sich langsam aber reichlich in Wasser und ziemlich leicht in kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in Warzen abscheidet. Durch verdünnte Säuren wird es in der Kälte nicht zersetzt, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören dasselbe unter Entwickelung von Kohlensäure.

Glycol nimmt die Dämpfe der Cyansäure mit mehr Energie wie das Glycerin auf und geht in eine feste weisse Masse über, die sich in kochendem Alkohol löst und beim Erkalten farblose glänzende Blätter absetzt. Diese bestehen aus allophansaurem Glycol und sind analog der Glycerinverbindung aus 2 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Glycol, $2(C^2NHO^2) + C^4H^6O^4 = C^8H^8N^2O^8$, zusammengesetzt. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Wasser, ist ohne Geruch und Geschmack und schmilzt bei 160° ohne Zersetzung zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Concentrirte Säuren zerstören ihn.

Somit ist die Bildungsweise der beiden so eben beschriebenen Substanzen vollkommen der des allophansauren Aethyls entsprechend und 2 Aeq. Cyansäure vereinigen sich immer mit 1 Aeq. Alkohol, mag dieser nun ein-, zwei- oder dreisäurig sein:

$2(C^2NHO^2) + C^4H^6O^2 = C^8H^8N^2O^6$ allophansaurer Aethyläther

$2(C^2NHO^2) + C^4H^6O^4 = C^8H^8N^2O^8$ allophansaurer Glycoläther

$2(C^2NHO^2) + C^6H^8O^6 = C^{10}H^{10}N^2O^{10}$ allophansaurer Glycerinäther.

Digitized by Google

Auf ähnliche Weise wirkt die Cyansäure auch auf Körper, die wenig Aehnlichkeit mit den Alkoholen bieten. So giebt sie mit der Eugensäure eine in langen glänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, die allophansaure Eugensäure:

$$2(C^2NHO^2) + C^{20}H^{12}O^4 = C^{24}H^{14}N^2O^8.$$

Schliesslich sei noch bemerkt, dass sich der Verfasser zur Darstellung der Cyansäure mit Vortheil anstatt einer Retorte eines Verbrennungsrohres bediente, das rechtwinkelig umgebogene und so in einem Verbrennungsofen angebracht ist, dass man das Knie noch erhitzen kann. Fängt man nun von diesem an das Rohr langsam zu erhitzen, so erleidet man viel weniger Verlust durch Bildung von Cyamelid, als wenn man in einer Retorte operirt, vorzüglich wenn die Natur des Versuchs es gestattet, zu gleicher Zeit einen langsamen Strom von Kohlensäure über die Cyansäure streichen zu lassen. (*Ann. des Chem. u. Pharm. CXIV. 156—165.*) *G.*

Ueber die Selbstzersetzung der wasserfreien Blausäure.

Die wasserfreie Blausäure hält sich bekanntlich nicht lange, sondern verwandelt sich in eine schwarze feste Masse. Diese Umwandlung erfolgt auch bei völligem Abschluss der Luft. Auch die mit ihrem doppelten Volum Wasser vermischte Säure wird bald zu einer solchen schwarzen Masse. Mit der Verdünnung nimmt ihre Neigung zum Verderben ab, und eine Säure, die nur 1 Proc. wasserfreie enthält, hält sich auf unbestimmte Zeit.

E. Millon hat die Umstände kennen gelernt, unter welchen die Zersetzung sehr schnell eintrat und fand endlich, dass diese letzteren von der Gegenwart oder der Bildung des Ammoniaks abhing. Einige Blasen Ammoniakgas sind im Stande, 200 Grm. wasserfreie Blausäure binnen 2—3 Tagen in eine feste schwarze Masse zu verwandeln. Ein kleiner Zusatz irgend einer Säure oder eines säurefähigen Körpers besitzt die Eigenschaft, die Zersetzung der Blausäure zu verhindern, indem das Ammoniak dadurch gebunden und unschädlich gemacht wird. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 11. 4.*) *B.*

Pfirsichblattwasser statt Kirschlorbeerwasser

hat Dr. Reinsch in Erlangen einzuführen vorgeschlagen, da nach von ihm vorgenommenen Versuchen mit

frisch gesammelten Pfirsichblättern ein so kräftiges Destillat erlangt wurde, dass 2 Unzen 3,0 Gran bis 3,5 Gran Cyansilber lieferten, während aus eben so viel Kirschlorbeerwasser nur 2,2 Gran Cyansilber erhalten werden konnten. Ausserdem besass das Pfirsichblätterwasser einen sehr angenehmen Geruch. (*N. Jahrb. der Pharm. XVIII. 5. S. 274.*) *B.*

Kalium-Eisen-Kupfercyanür.

Dieses Cyanür krystallisirt in röthlich-braunen Krystallen aus einer Lösung, welche zum Platiren auf elektrischem Wege gebraucht worden war und mehrere Monate ruhig gestanden hatte. Die Krystalle gehörten nach den Messungen von Prof. W. H. Müller dem tesseralen Systeme an, und stellten Combinationen des Würfels und Octaëders dar. Williams F. Wonfor's Analyse führte zu der Formel $3KCy, 2FeCy, 2Cu^2Cy + 10HO$. Es ist offenbar dieselbe Substanz, welche Bolley in einer ähnlichen Flüssigkeit fand, und die Moldenhauer, wenn die Unvollständigkeit der Analyse die Annahme gestattet, durch Kochen einer Lösung von Kupfercyanür mit Kaliumeisencyanid dargestellt zu haben scheint. (*Journ. of the Chem. Soc. XV. — Chem. Centrbl. 1862. 56.*) *B.*

Methionsäure.

Eine andere ergiebige Methode zur Darstellung von Methionsäure oder Disulfometholsäure, $C^2H^4S^4O^{12}$, statt der gewöhnlichen aus Sulfoessigsäure und wasserfreier Schwefelsäure besteht nach A. Strecker darin, dass man Milchsäure mit wasserfreier Schwefelsäure erhitzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt sättigt und kochend filtrirt. Beim Erkalten scheidet dann das Filtrat farblosen methionsauren Baryt aus. (*Ann. der Chem. u. Pharm. 290—292.*) *G.*

Ueber den Salpetrigsäure-Aether.

Nach Carey Lea stellt man ihn auf leichte Weise dar aus 90 Grm. Salpetersäure von 1,37 Dichte, 150 CC. Alkohol von 90 Proc. und 45 Grm. Eisenvitriol. Die Ausbeute ist reich, das Product enthält zwar noch Aldehyd, aber nicht mehr als das gewöhnliche, und die De-

Digitized by Google

stillation geht rasch von statten. Reducirende Stoffe wirken verschieden auf den Aether, doch entsteht stets Ammoniak dabei, nie bilden sich Aethylbasen. Alkoholische Zinnchlorürlösung zersetzt den Aether unter heftigem Aufbrausen ohne Entwickelung rother Dämpfe; die Flüssigkeit giebt bei der Destillation mit Kalihydrat kaum eine Spur Ammoniak. Bei der Behandlung des Aethers mit Schwefelwasserstoff findet leichtes Aufbrausen statt und es setzt sich viel Schwefel ab. Die Lösung enthält viel Ammoniak und keine Aethylbase. Essigsäure, Weingeist und Eisenfeile zersetzen den Aether unter heftiger Entwickelung von Stickoxyd; die Flüssigkeit enthält nur Spuren von Ammoniak. (*Sillim. Americ. Journ. — Chem. Centrbl. 1862. 43.*) *B.*

Bereitung des Salpetersäureäthers.

J. Persoz lässt reine rauchende Salpetersäure auf absoluten Alkohol wirken und kühlt zur Vermeidung der Explosion den letzteren stark ab. Die Vermischung geschieht in einem Platintiegel von 100 C. C. Capacität. Auf 20 Grm. rauchende Salpetersäure wendet man 10 Gramm absoluten Alkohol an.

Die Salpetersäure wird im Maximum der Concentration angewendet, frei von Chlor, Schwefelsäure, Salzen und besonders frei von NO^4, NO^3 und NO^2. Um sie davon zu befreien, erhitzt man sie in einem Kolben auf 35 bis 40° C. und bläst trockne Luft hindurch, bis sie wasserhell und farblos geworden ist.

20 Grm. dieser Salpetersäure bringt man in den Platintiegel, den man in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz stellt. Sobald die Säure die niedere Temperatur der umgebenden Mischung angenommen hat, lässt man nach und nach mittelst einer fein ausgezogenen Pipette den absoluten Alkohol in kleinen Tropfen in die kalte Salpetersäure fallen, wobei man die Säure beständig umrührt. Sobald die Mischung vollendet ist, ist auch der Aether fertig. Man fügt alsdann ein Stück Eis hinzu, welches, indem es schmilzt, die Säure verdünnt, ohne Wärme zu entwickeln und ohne den Aether zu zerstören. Zuweilen ereignet es sich, trotz aller genommenen Vorsichtsmaassregeln, dass der Alkohol zu rasch eingetragen wird und es tritt alsdann beginnende Oxydation ein. In diesem Falle sieht man leichte röthliche Dämpfe von salpetriger Säure erscheinen. Sobald man diese beob-

Digitized by Google

achtet, ist es hohe Zeit das Experiment dadurch zu beendigen, dass man ein Stück Eis in den Tiegel fallen lässt, auf die Gefahr hin, noch einmal anfangen zu müssen; so rettet man wenigstens den schon gebildeten Aether.

Den erhaltenen Aether reinigt man dann auf bekannte Weise. (*Compt. rend. 6. Octbr. 1862. pag. 572.*)

H. Ludwig.

Ueberchlorsäure-Aether.

Der Ueberchlorsäure-Aether wurde 1840 von Hare und Boyle bei der Destillation von überchlorsaurem Baryt mit ätherschwefelsaurem Baryt erhalten. Sie geben von diesem Körper an, dass er in der Heftigkeit, mit welcher er explodirt, alle anderen Körper übertrifft, und dass er durch Erhitzen, Reiben, Schlagen und oft ohne scheinbare Ursache explodirt. Roscoe hat die Art der Bildung dieses Körpers untersucht, ihn analysirt, seinen Siedepunct annähernd bestimmt und Gelegenheit gehabt, die ausserordentlichen explosiven Eigenschaften desselben zu bestätigen.

Trockner Ueberchlorsäure-Aether zersetzt sich unter Explosion, wenn er aus einem Gefäss in ein anderes gegossen wird, oder wenn seine Theilchen irgendwie leicht erschüttert werden. Die Heftigkeit der Explosion ist ausserordentlich; etwa 0,2 Grm. in einem sehr dünnen Reagensglase enthaltenen Aethers explodirten mit solcher Kraft, dass ein 15 Millim. breites und 15 Millim. tiefes Loch in ein Filtrirgestell von hartem Holz geschlagen und alle Gefässe in der Nähe zerschmettert wurden. Der Gebrauch von Handschuhen und Glasschirmen bei der Beschäftigung mit demselben ist daher unbedingt nothwendig. In Berührung mit Wasser ist der Aether dagegen viel beständiger und kann dann ohne Gefahr geschüttelt und selbst destillirt werden. (*Journ. of the Chem. Soc. 15. — Chem. Centrbl. 1862. 56.*) *B.*

Sulfokohlensäure-Aethyläther und Sulfokohlensäure-Aethylglycoläther.

Den Sulfokohlensäure-Aethyläther oder das Aethylsulfocarbonat stellt Aug. Husemann auf leichte Weise dadurch dar, dass er eine concentrirte Lösung von Na-

Digitized by Google

triumsulfuret mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol oder Aetheralkohol versetzt und das sich augenblicklich als dicke rothe Flüssigkeit abscheidende Natriumsulfocarbonat mit Aethyljodür in Wechselwirkung bringt. Wird dieser Körper, welcher die Zusammensetzung $2\,C^4H^5S, C^2S^4$ hat, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so bildet sich Aethylmercaptan und Rhodanammonium; wendet man statt des Ammoniaks Anilin an, so wird Diphenylsulfocarbamid erzeugt.

Der Sulfokohlensäure-Aethylglycoläther oder das Aethylensulfocarbonat $= C^4H^4S^2, C^2S^4$ entsteht dem vorigen Körper analog aus Natriumsulfocarbonat und Aethylenbromür, krystallisirt in goldgelben durchsichtigen Krystallen und giebt mit Ammoniak gleichfalls Rhodanammonium und wahrscheinlich Aethylglycolmercaptan. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 64—90.*) *G.*

Zersetzung des Essigäthers etc. durch wasserfreie Alkalien.

Nach Berthelot und A. de Fleurieu zerlegt sich Benzoesäureäther, mit seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht wasserfreiem Baryt in zugeschmolzener Röhre 5 Stunden lang bei 150 bis 180° C. erhitzt, in benzoesauren Baryt und Aethyloxydbaryt, welcher letztere beim Zusammentreffen mit Wasser augenblicklich in Alkohol und Barythydrat umgewandelt wird.

$$C^4H^5O, C^{14}H^5O^3 + 2BaO = (BaO, C^{14}H^5O^3) + (BaO, C^4H^5O).$$

In ähnlicher Weise zerlegt Baryt bei 200° C. nach 30 Stunden Einwirkung den Stearinsäureäther in stearinsauren Baryt und Aethyloxydbaryt, den Essigäther bei 250° C. in essigsauren Baryt und Aethyloxydbaryt, den Ameisensäureäther und Oxalsäureäther in ameisensauren und oxalsauren Baryt und Aethyloxydbaryt; die beiden letzteren Aether geben verschiedene Nebenproducte, was bei den übrigen Aethern nicht der Fall ist.

Diese Zersetzungen der Aether durch Baryt sind also den Zersetzungen derselben durch Alkalihydrate analog, z. B. Benzoesäureäther plus Kalihydrat = benzoesaures Kali plus Alkohol.

Digitized by Google

$$(C^4H^5O,K\,C^{14}H^5O^3) + KO,\,HO = KO,\,C^{14}H^5O^3 + C^4H^5O,\,HO.$$

(*Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. Tom. LXVII. p. 77 — 83. Janvier 1863.*) *H. Ludwig.*

Sulfide der Alkoholradicale.

L. Carius hat zwei Sulfide des dreisäurigen Glycerins kennen gelehrt. Das eine entsteht beim Erwärmen von Monochlorhydrin, das andere von Dichlorhydrin mit Kaliumsulfhydrat. Die Stellung der beiden Körper zum dreisäurigen Alkohol Glycerin drückt das Schema aus:

$C^6\ddot{H}^5O^3,3HO$ $C^6\ddot{H}^5O^3,HO,2HS$ $C^6\ddot{H}^5O^2S,3HS$

Glycerin, erstes Sulfhydrat, zweites Sulfhydrat.

Beide Verbindungen sind ölige Flüssigkeiten von schwachem, mercaptanähnlichem Geruche, lösen sich ziemlich in Wasser und lassen sich nicht unzersetzt destilliren. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 71—77.*) *G.*

Doppelsulfide der Alkoholradicale.

Aethylmethylsulfid, (C^2H^3S,C^4H^5S), von Carius durch Erhitzen von disulfophosphorsaurem Aethyloxyd mit völlig wasserfreiem Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre und darauf folgende Destillation der erhaltenen Flüssigkeit dargestellt, ist ein farbloses, sehr dünnes Liquidum von unangenehmen Geruch und vom Siedepunct 59° C., welches krystallinische Verbindungen mit Metallchloriden eingeht.

Das Aethylamylsulfid, ($C^4H^5S,C^{10}H^{11}S$), auf dieselbe Weise wie der vorige Körper durch Erhitzen von disulfophosphorsaurem Aethyloxyd mit Amylalkohol gebildet, besteht aus einer farblosen, nach Schwefeläthyl und Schwefelamyl riechenden Flüssigkeit, die bei 132 bis 133°,5 vollständig überdestillirt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXIX. 313—318.*) *G.*

Verbindungen der Doppelsulfide der Alkoholradicale mit Jodiden.

Bei Einwirkung von Jodiden der Alkoholradicale auf eine Lösung des Quecksilbersulfalkoholates in absolutem Alkohol bilden sich sehr leicht Verbindungen der

Digitized by Google

Doppelsulfide mit Quecksilberjodid. Auf diese Weise hat C. Linnemann die Verbindungen des Methyläthylsulfids und des Aethylamylsulfids mit Quecksilberjodid dargestellt. Erstere ist nach der Formel $C^2H^3S, C^4H^5S + HgJ$ zusammengesetzt und besteht aus einem schwefelgelben krystallinischen Pulver, letztere bildet gelbe Krystallblättchen von der Formel $C^4H^5S, C^{10}H^{11}S + HgJ$. (*Annalen der Chem. u. Pharm. CXX. 61—66.*) *G.*

Xanthinsäureverbindungen.

Die Xanthinsäure hat die Fähigkeit, mit einigen Metallen ausgezeichnet schön krystallisirte Verbindungen einzugehen. Hlasiwetz stellte diese durch Zersetzung xanthinsaurer Alkalien mit den Chloriden der betreffenden Metalle bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelkohlenstoff dar, in dem sie alle löslich sind, und aus welchem Lösungsmittel sie beim freiwilligen Verdunsten anschiessen. Am besten bewährte sich eine Lösung von Natriumalkoholat in viel Schwefelkohlenstoff, mit welcher die Chloride der Metalle gekocht wurden. Schreibt man die Formel der Xanthinsäure $HS, C^4H^5S, \ddot{C}^2O^2S^2$, so lassen sich die Arsenik-, Antimon- und Wismuthverbindung allgemein durch: $RS^3, 3(C^4H^5S, \ddot{C}^2O^2S^2)$, die Eisen- und Chromverbindung allgemein durch: $R^2S^3, 3(C^4H^5S, \ddot{C}^2O^2S)$, die Kobalt-, Nickel-, Zinn- und Quecksilberverbindung allgemein durch: $RS, C^4H^5S, \ddot{C}^2O^2S^2$ ausdrücken. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 87—95.*) *G.*

Triäthylphosphinoxyd.

Bringt man Phosphoroxychlorid tropfenweise mit erhitztem reinem Zinkäthyl zusammen, so resultirt neben basischem Chlorzink eine Verbindung von Phosäthyliumchlorid mit Chlorzink nach der Gleichung:

$$PO^2Cl^3 + 4(C^4H^5, Zn) = (C^4H^5)^4PCl, ZnCl + ZnCl, 2ZnO.$$

Diese Phosphorverbindung ist krystallisirbar und liefert mit festem Kalihydrat und wenig Wasser der Destillation unterworfen eine Substanz, die, wie Pebal nachweist, vollständig

Digitized by Google

in ihren Eigenschaften mit dem Triäthylphosphinoxyd, $(C^4H^5)^3PO^2$ übereinstimmt.

Das Triäthylphosphinoxyd giebt mit Kupfervitriol eine krystallisirbare Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel: $2(CuO, SO^3) + 3(C^4H^5)^3PO^2$ ausgedrückt wird. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXX. 194—206.*)

G.

Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die trocknen Salze organischer einbasischer Säuren.

Es ist von A. Geuther festgestellt worden, dass bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die trocknen Salze organischer einbasischer Säuren nicht, wie man bisher mit Gerhardt annahm, gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure, sondern stets einbasische Metaphosphorsäure entsteht, dass also der Process nach den Gleichungen verläuft:

I., $3(NaO, C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 = C^4H^3O^2Cl + 2C^4H^3O^3 + 2NaCl + NaO, PO^5.$

II., $4(NaO, C^4H^3O^3) + PO^2Cl^3 = 4C^4H^3O^3 + 3NaCl + NaO, PO^5.$

Die Versuche wurden mit essigsaurem Natron, essigsaurem Baryt und Phosphoroxychlorid in den verschiedensten Verhältnissen ausgeführt, die Reaction verlief aber immer gleich und es wurde zuletzt immer metaphosphorsaures Silberoxyd erhalten. Wird dagegen statt des essigsauren Baryts Barythydrat genommen, so bildet sich der gewöhnliche phosphorsaure Baryt $= 2BaO, HO, PO^5$. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 113—121.*) *G.*

Pinacolin.

R. Fittig suchte durch Auffindung von Zersetzungsproducten des von ihm Paraceton, von Städeler Pinakon genannten Körpers die Constitution desselben festzustellen und entdeckte bei der Verfolgung dieses Zweckes eine neue Verbindung, die er unter dem Namen Pinacolin beschrieben hat. Das Pinacolin bildet sich bei der Behandlung des Pinakons mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure oder Chlorgas. Es ist ein völlig farbloses, wasserhelles, leicht bewegliches Oel von angenehmem, pfeffermünzähnlichem Geruch; sein specifisches Gewicht ist bei $16^0 = 0{,}7999$, der Siedepunct liegt bei

Digitized by Google

105°. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, lässt sich aber in jedem Verhältniss mit Weingeist und Aether mischen, und entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel $C^{12}H^{12}O^2$. Chlorgas verwandelt das Pinacolin in ein dickflüssiges, schweres Oel, welches nach einiger Zeit vollständig zu langen, farblosen Krystallnadeln von Bichlorpinacolin, $C^{12}H^{10}Cl^2O^2$, erstarrt. Letzteres besitzt einen äusserst heftigen Geruch, der die Augen sehr angreift und dem des Bichloracetons sehr ähnlich ist, schmilzt bei 51° zu einer farblosen, wasserhellen, bei ungefähr 178° siedenden Flüssigkeit und ist in kaltem Wasser fast absolut unlöslich, in warmem Wasser etwas, in Aether und absolutem Alkohol leicht löslich. (*Ann der Chem. u. Pharm. CXIV. 54—63.*) *G.*

Zersetzung der Oxalsäure durch das Sonnenlicht.

Dass oxalsaures Eisenoxyd durch das Licht in oxalsaures Eisenoxydul und Kohlensäure, oxalsaures Uranoxyd in einen sich abscheidenden braunen Körper und in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerlegt wird, ist bekannt.

W. Seekamp fand, dass, wenn man eine fünfprocentige Lösung von Oxalsäure, der 1 Procent salpetersaures Uranoxyd hinzugefügt ist, im Dunkeln aufbewahrt, die Flüssigkeit keine Veränderung erleidet, eben so wenig bei vierundzwanzigstündigem Erhitzen im Wasserbade, dass sie aber im Lichte sogleich Gasblasen entwickelt, und zwar im directen Sonnenlicht mit solcher Heftigkeit, dass aus 100 CC. Flüssigkeit in 3 Minuten 22 CC. Gas aufgefangen werden konnten. Längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, nimmt die anfangs gelbe Flüssigkeit eine grüne Farbe an, es scheidet sich ein grünes krystallinisches Pulver, oxalsaures Uranoxydul, ab, die Flüssigkeit ist alsdann farblos, enthält keine Oxalsäure mehr, reagirt aber sauer von Ameisensäure. Diese Säure ist dadurch entstanden, dass 1 Theil des Kohlenoxyds, welches nebst Kohlensäure und Wasser durch das Sonnenlicht aus der Oxalsäure gebildet ist, sich in statu nascendi mit Wasser zu Ameisensäure umsetzte. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 113—118.*) *G.*

Oxaminsäure.

Eine interessante Entstehungsweise der Oxaminsäure ist von J. F. Toussaint beobachtet worden. Kocht

Digitized by Google

man nämlich Oxamid längere Zeit mit Wasser und Ammoniak, so verwandelt sich dasselbe vollständig in oxaminsaures Ammoniak, indem Wasser in die Verbindung aufgenommen wird. Den hierbei statt findenden Process verdeutlicht die Gleichung:

$$\underset{\text{Oxamid}}{C^4H^4N^2O^4} + 2HO = \underset{\substack{\text{oxaminsaures}\\ \text{Ammoniak.}}}{H^4NO, C^4H^2NO^5}$$

(*Ann. der Chem. u. Pharm. CXX. 237—241*) *G.*

Glycolamid.

Ein wichtiger Unterscheidungsgrund des Glycolamids von dem isomeren Glycocoll besteht nach W. Heintz in dem Verhalten desselben zu Basen und Säuren. Das Glycolamid verbindet sich nämlich nicht mit Metalloxyden und wird beim Kochen damit in Salmiak und glycolsaures Salz zerlegt. Bei der Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf Glycolamid entsteht, wenn die Temperatur niedrig ist, salzsaures Glycolamid, bei erhöhter Temperatur dagegen ein Gemisch von Salmiak und Glycolid. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 315—324.*) *G.*

Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure.

Diese beiden Säuren hat W. Heintz bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Monochloressigsäure neben Glycocoll und Glycolsäure erhalten. Erstere Säure ist zweiatomig und nach der Formel $C^8H^7NO^8$ zusammengesetzt, letztere ist dreiatomig und ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{12}H^9NO^{12}$ ausdrückbar. Beide Säuren krystallisiren und geben auch krystallisirbare und wohl charakterisirte Salze.

Heintz betrachtet das Glycocoll als ein Ammoniak, in welchem 1 At. H durch das Radical Glycolyl, $C^4H^3O^4$, vertreten ist. Bei der Diglycolamidsäure sind hiernach 2 At. H durch 2 Glycolyl, bei der Triglycolamidsäure 3 At. H durch 3 Glycolyl substituirt, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:

$\underset{\substack{\text{Glycocoll}\\ \text{(Glycolamidsäure)}}}{C^4H^3O^4, H^2N,}$	$(C^4H^3O^4)^2HN,$	$(C^4H^3O^4)^3N$
	Diglycolamidsäure	Triglycolamidsäure.

Der durch Metall vertretbare Wasserstoff ist in dem

Digitized by Google

Atomcomplex $C^4H^3O^4 = C^4H^2O^2, O, HO$ enthalten. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 257—294.*) *G.*

Jodpropionsäure.

Die Bildung von Jodpropionsäure beobachtete Beilstein, als er Glycerinsäure mit ihrem doppelten Gewichte an Jodphosphor zusammenbrachte. Während der beim Erwärmen äusserst heftigen Reaction entweicht Jodwasserstoff und es bleibt eine krystallinische Masse zurück, die mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt reine Jodpropionsäure liefert. Der Körper besteht aus blendend weissen Krystallen von ausgezeichnetem Perlmutterglanze, er zeigt die Zusammensetzung $C^6H^5JO^4$, löst sich auch leicht in Alkohol und Aether, reagirt stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze unter Brausen. Die jodpropionsauren Salze haben nur eine sehr geringe Beständigkeit, indem ihre wässerigen Lösungen schon beim Kochen zerlegt werden. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXX. 226—236.*) *G.*

Umwandlung der Glycerinsäure in Acrylsäure.

Wie eben angegeben, hatte F. Beilstein gefunden, dass bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerinsäure die Jodpropionsäure entsteht. Ueber diesen Gegenstand theilt er jetzt mit, dass beim Kochen der sehr unbeständigen jodpropionsauren Salze sich unter Ausscheidung von Jodmetall eine neue Säure bildet, welche von ihm Hydracrylsäure genannt wird und welche die charakteristische Reaction zeigt, dass sie sich, wenn man ihr Blei- oder Silbersalz erhitzt, in Wasser und Acrylsäure spaltet nach der Gleichung:

$$C^{24}H^{22}O^{22} = 4\,C^6H^4O^4 + 6\,HO$$

Hydracrylsäure — Acrylsäure.

Die Hydracrylsäure stellt einen Syrup dar, in welchem feine Nadeln schwimmen, bildet in Wasser leicht lösliche Salze und ist dreibasisch. Es wurden das Blei- und das Silbersalz näher untersucht. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 366—374.*) *G.*

Butylchlorür.

Als F. Gerhard Chlorkalk, Wasser und Amylalkohol der Destillation unterwarf, erhielt er eine bei 62 bis

Digitized by Google

64° siedende Flüssigkeit, die rectificirt, entwässert und durch mehrmaliges Behandeln mit weingeistiger Kalilösung von Chloroform befreit, bei der Analyse die Zusammensetzung des Butylchlorürs = C^8H^9Cl ergab. In dem Rückstande der Blase war eine ölige Säure vorhanden, die grösstentheils aus Buttersäure bestand. (*Annalen der Chem. u. Pharm. CXXII. 363—366.*) *G.*

Verbindungen des Valerals mit Säuren.

Eine Verbindung des Valerals mit Essigsäure, das zweifach-essigsaure Valeral, $C^{10}H^{10}O^2, 2C^4H^3O^3$, stellten Fr. Guthrie und H. Kolbe dar, indem sie 1 At. Valeral mit 2 At. wasserfreier Essigsäure in einer hermetisch verschlossenen Röhre 8 Stunden lang auf 200° C. erhitzten und das gewonnene ölartige Product der fractionirten Destillation unterwarfen. Das zweifach-essigsaure Valeral ist eine ziemlich constant bei 195° C. siedende, leicht bewegliche und farblose Flüssigkeit von 0,963 spec. Gewicht, besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch, reagirt neutral und ist mit Alkohol und Aether leicht, mit Wasser nicht mischbar. Mit Aetzkali giebt es nicht Wurtz's Amylglycol, $C^{10}H^{10}O^2, 2HO$, sondern Valeral und essigsaures Kali. Zweifach-benzoësaures Valeral, $C^{10}H^{10}O^2, 2C^{14}H^5O^3$, nach derselben Methode erhalten, ist ein fester, weisser, krystallinischer Körper ohne Geruch und Geschmack, löst sich nicht in Wasser, schmilzt bei 111° C. und siedet bei 264° C. Auch diese Verbindung liefert mit Aetzkali kein Amylglycol, sondern gleichfalls Valeral.

Das zweifach-essigsaure Valeral ist mit dem von Wurtz beschriebenen zweifach-essigsauren Amylglycol gleich zusammengesetzt, aber nicht identisch, da der zweisäurige Aldehyd Valeral ein anderer Körper ist, als das mit demselben isomere, gleichfalls zweisäurige Oxyd $C^{10}H^{10}O^2$ in dem zweifach-essigsauren Amylglycol. Es scheint somit neben den von Wurtz entdeckten Verbindungen der zweisäurigen sogenannten Glycoläther mit Säuren noch eine zweite Reihe isomerer Verbindungen zu existiren, welche als zweisäurige Basen die Aldehyde enthalten. Die ersteren geben bei der Zersetzung durch Kalihydrat die Glycole, die letzteren erfahren durch Kalihydrat eine ganz ähnliche Zersetzung, wobei jedoch das basische Oxyd nicht wie vorhin 2 At. Wasser bindet, sondern sich als solches, und zwar als ein Aldehyd, ausscheidet. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 296—300.*)

G.

Digitized by Google

Cimicinsäure.

L. Carius hat in der grauen Art der Blattwanze, *Rhaphigaster punctipennis* (Illigen), eine neue Säure aufgefunden, die er Cimicinsäure nennt (Linné zählt die Blattwanze dem Geschlechte Cimex bei), und die sowohl in der sehr übel und erstickend riechenden Flüssigkeit, welche die Thiere aus einer unter dem Bauche befindlichen Blase ausspritzen, als in den bedeutenden Fettmassen der Thierkörper selbst enthalten ist. Zur Gewinnung der Säure übergiesst man die Blattwanzen mit kaltem Alkohol, decantirt, wäscht mit kaltem starkem Alkohol nach und nachdem der Alkohol durch Abtropfen und Verdunsten an der Luft entfernt ist, zieht man die zerdrückten Thiere mit kaltem Aether aus. Die filtrirte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers die fast reine Säure als bräunliches, in der Kälte erstarrendes Oel, welches man in das Barytsalz verwandelt und dann durch Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig rein erhält.

Die Cimicinsäure ist eine gelbliche, sehr schwach und eigenthümlich ranzig riechende krystallinische Masse, schmilzt bei 43°,8 bis 44°,2, ist im festen wie flüssigen Zustande leichter als Wasser und darin unlöslich, löst sich schwer in absolutem Alkohol, dagegen in allen Verhältnissen in Aether. Beim Abdampfen der letzteren Lösung krystallisirt die Säure in farblosen, sternförmig vereinigten Prismen. Ihre Zusammensetzung ist durch dieselbe Formel, $C^{30}H^{28}O^4$, ausgedrückt, welche Walter der Moringasäure giebt, doch bleibt vorläufig unentschieden, ob beide Säuren isomer sind.

Von den Verbindungen der Cimicinsäure mit Basen stellen das cimicinsaure Kali, $KO, C^{30}H^{27}O^3$, und cimicinsaure Natron, $NaO, C^{30}H^{27}O^3$, amorphe Massen dar, die in Wasser auflöslich sind; die Salze von Kalk, Talkerde, Baryt, Blei-, Kupfer- und Silberoxyd lösen sich nicht merklich in Wasser und werden aus der Lösung des Kali- oder Natronsalzes durch ein Salz dieser Metalle gefällt. Das Chlorür der Cimicinsäure ist ein im Wasser untersinkendes Oel, das etwa bei derselben Temperatur erstarrt, wie die Säure, sich von dieser aber schon dadurch unterscheidet, dass es nicht deutlich krystallisirt. Der Cimicinsäureäther, $C^4H^5O, C^{30}H^{27}O^3$, besteht aus einer hellgelben öligen Flüssigkeit von ähnlichem, aber stärkerem Geruche als die Säure, die auch einige Grade unter

Digitized by Google

O nicht erstarrt, leichter ist als Wasser und sich bei starkem Erhitzen bräunt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXIV. 147 — 156.*) *G.*

Ueber die Umwandlung der Citronen-, Butter- und Baldriansäure, mit Rücksicht auf die künstliche Bildung von Bernsteinsäure.

Citronensaurer Kalk liefert bei der Gährung mit faulendem Käse nach How, Dessaignes und Phipson Buttersäure und keine Bernsteinsäure. Da nun Aepfelsäure, die eine der Citronensäure sehr ähnliche Zusammensetzung hat, nach Dessaignes unter ähnlichen Umständen erst Bernstein- und dann Buttersäure liefert, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass auch die Citronensäure unter Umständen Bernsteinsäure liefert. Phipson liess daher citronensaures Natron mit einer beträchtlichen Menge kohlensauren Natrons einige Wochen lang mit rohem, faulem Fleische gähren, und erhielt dabei Buttersäure, ferner eine Verbindung, welche der Flüssigkeit ihren eigenthümlichen Geruch ertheilte, und Kohlensäure, aber keine Bernsteinsäure. Bei der Gährung citronensauren Kalks mit wenig gekochtem Fleische entstand dagegen neben Buttersäure auch eine kleine Menge Bernsteinsäure. Mit übermangansaurem Kali bei etwas höherer als Sommertemperatur oxydirte Citronensäure lieferte nur Oxalsäure. Buttersaurer Kalk gab bei der Oxydation mit demselben Agens in einer der Siedhitze der Flüssigkeit nahen Temperatur Bernsteinsäure und Essigsäure; die Essigsäure verband sich mit der Buttersäure zu Butter-Essigsäure, welche hartnäckig der Einwirkung des übermangansauren Kalis widerstand. Trotzdem ging die Umwandlung der Buttersäure in Bernsteinsäure rascher vor sich, als bei der von Dessaignes vorgenommenen Oxydation mit Salpetersäure. Baldriansäure liefert bei demselben Verfahren Bernsteinsäure und Baldrian-Essigsäure. Die Aethylverbindungen der Butter- und Baldriansäure werden durch übermangansaures Kali rascher oxydirt als die Säuren selbst. — Phipson hält es für wahrscheinlich, dass sich bei diesen Reactionen auch kleine Mengen Korksäure bilden mögen. (*Journ. of the Chem. Soc. XV. — Chem. Centrbl. 1862. 55.*) *B.*

Digitized by Google

Uvitinsäure.

Wenn man nach C. Finck basisch-brenztraubensauren Baryt, der beim Versetzen der Lösung von Brenztraubensäure mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction als Niederschlag erhalten wird, in einer Retorte mit überschüssigem Barythydrat 6 bis 10 Stunden lang kocht, so zersetzt sich die Brenztraubensäure in Oxalsäure und eine neue Säure, welche mit Baryt verbunden in Lösung bleibt. Diese Säure, vom Verfasser Uvitinsäure genannt, ist krystallisir- und sublimirbar, schmilzt bei 287°, besitzt die Formel $C^{18}H^8O^8$ und ist also ebenso wie die Benzoglycolsäure zusammengesetzt, von der sie sich aber durch ihre Löslichkeit in Aether und Weingeist unterscheidet. Sie ist zweibasisch und bildet mit den Metalloxyden krystallisirbare Salze.

Durch starkes Erhitzen geht die Uvitinsäure in eine andere Säure, die Uvitonsäure $= C^{18}H^{12}O^{14}$, über, welche sich direct mit den Oxyden der schweren Metalle zu neutralen Salzen vereinigt, die zwar alle in Wasser sehr leicht löslich sind, aber nicht krystallisiren.

Die Zersetzung der Brenztraubensäure geschieht nach der Gleichung:

$$11(C^6H^4O^6) + 6HO = C^{18}H^8O^8 +$$
Brenztraubensäure + Wasser = Uvitinsäure +
$$2(C^{18}H^{12}O^{14}) + 3(C^4H^2O^8)$$
Uvitonsäure + Oxalsäure.

(*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 182—191.*) *G.*

Ueber die Verfälschungen der ätherischen Oele.

Nach Bolley sind die hauptsächlichsten Stoffe, mit welchen die ätherischen Oele verfälscht werden, Alkohol, fette Oele, harzige Körper, sowie ätherische Oele selbst von geringem Werthe, wie Rosmarinöl, Terpentinöl etc.

1. Auf Alkohol prüft man, indem man das ätherische Oel mit Wasser in einem graduirten Cylinder schüttelt und darauf einige Zeit der Ruhe überlässt. Bei Gegenwart von Alkohol verringert sich das ursprüngliche Volum des Oels, während das des Wassers zunimmt. Man kann auch das fragliche Oel mit Olivenöl schütteln, wo-

Digitized by Google

durch das ätherische Oel gelöst wird, während der Alkohol obenauf schwimmt.

2. Seifenspiritus ist leicht an dem Schaume zu erkennen, der sich beim Schütteln bildet. Auf Zusatz einer Säure werden die Fettsäuren ausgeschieden und in der unter dem Oele sich ansammelnden Flüssigkeit findet man das mit der zugesetzten Säure verbundene Alkali der Seife.

3. Fette Oele verdicken ein wenig die ätherischen Oele und bewirken, dass sich beim Schütteln an der Oberfläche leicht Luftblasen bilden. Nach dem Verdunsten auf weissem Papier bleibt bei Gegenwart eines fetten Oeles der bekannte Fettfleck.

4. Harzige Stoffe lassen nach dem Verdunsten auf Papier ebenfalls einen, aber in Alkohol löslichen Fettfleck, während die Flecke von fetten Oelen durch Alkohol nicht angegriffen werden.

5. Die Verfälschung mit anderen billigen ätherischen Oelen ist nicht immer leicht zu entdecken. Man weiss, dass einige Oele sauerstofffrei, andere sauerstoffhaltig sind. Um sich von der Ab- oder Anwesenheit des Sauerstoffes zu überzeugen, übergiesst man in einem Proberöhrchen ein stecknadelknopfgrosses Stückchen bei 100 °C. getrocknetes Nitroprussidkupfer mit mehren Tropfen des fraglichen Oels, erhitzt während einiger Minuten zum Kochen und lässt dann absetzen. Ist das Oel sauerstofffrei, wie z. B. Terpentinöl, so ist der Niederschlag grün oder blaugrün, während das überstehende Oel farblos oder schwach gelb erscheint. In sauerstoffhaltigen Oelen wird aber das Nitroprussidkupfer schwarz, grau oder braun, und das Oel nimmt eine viel dunklere gelbbraune oder grünbraune Färbung an. Orangen-, Citronen-, Wacholder- oder Sadebaumöl verhalten sich wie Terpentinöl, während Kümmel-, Fenchel-, Lavendel-, Pfeffermünz-, Melissen-, Majoran-, Salbey-, Wermuth-, Wurmsaamen-, Cajeput-, Sassafras- und Rautenöl Sauerstoff enthalten.

6. Das Neroliöl ist häufig versetzt mit Huile de petits grains. Man erkennt diese Verfälschung, indem man in das Oel ein Stückchen Zucker taucht und dieses in Wasser löst. Bei Gegenwart von Huil de petits grains bekommt das Wasser einen bitteren Geschmack.

7. Zur Erkennung von Terpentinöl im Steinöl zerreibt man einige Tropfen mit wenig Wasser und ein Stückchen Jodkalium. Die wässerige Lösung wird sogleich gelb bis

Digitized by Google

orange, wenn Terpentinöl zugegen ist, während die Reaction bei reinem Steinöl ausbleibt.

8. Das ätherische Bittermandelöl des Handels ist häufig mit Nitrobenzol verfälscht. Diese Verfälschung lässt sich durch Behandeln mit einer alkoholischen Kali-Lösung entdecken, wodurch das reine Bittermandelöl in Benzoesäure verwandelt wird, während das Nitrobenzol in ein dunkelbraunes in Alkohol und Aether unlösliches Harz übergeht, welches sich allmälig in gelbe Krystalle verwandelt.

Zur Prüfung löst man etwa 1 Grm. des verdächtigen Oeles in 8 Grm. Alkohol, setzt 1 Grm. Kalihydrat hinzu und erwärmt so lange, bis ungefähr $^2/_3$ des Alkohols verdampft sind. War das Bittermandelöl rein, so ist die Flüssigkeit braungelb gefärbt, mischbar mit Wasser und frei von jedem krystallisirten Absatz. Enthält das Oel Nitrobenzol, so erhält man ein braunes, hartes Harz, welches in der wenig gefärbten alkalischen Flüssigkeit schwimmt und dessen Menge sich nach dem vorhanden gewesenen Nitrobenzol richtet. (*Zeitschr. für analyt. Chemie 1862.*)

B.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer.

Das von C. Schorlemmer, Assistenten am chem. Laboratorium in Owens College zu Manchester zur Untersuchung angewandte Material war ein Steinkohlentheer, der theils aus Cannelkohle von Wigan, theils aus gewöhnlicher Lancashire-coal auf die Weise dargestellt war, dass nur der Boden der Retorte zum Glühen erhitzt, während der obere Theil so kalt als möglich gehalten wurde. Auf diese Weise werden eine grosse Menge flüchtiger Producte erhalten. Diese enthalten neben Benzol und Homologen eine bedeutende Menge der Kohlenwasserstoffe $C^{2n}H^{2n+2}$, die durch keine Säuren angegriffen werden. Man kann sie sehr leicht rein erhalten, indem man durch wiederholtes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure alle übrigen Stoffe entfernt.

In dem unter 150° siedenden Theile sind folgende Kohlenwasserstoffe enthalten:

1. Amylwasserstoff $C^{10}H^{12}$. Siedepunct 39° — 40°. Spec. Gew. bei 17° C. 0,636. Dampfdichte bei 91° 2,497.

2. Caproylwasserstoff $C^{12}H^{14}$. Siedepunct 68°

Digitized by Google

— 70°. Spec. Gew. bei 15,5° 0,678. Dampfdichte bei 110° 3,03.

3. Oenanthylwasserstoff $C^{14}H^{16}$. Siedepunct 98° — 99°. Spec. Gew. bei 17,5° 0,709. Dampfdichte bei 150° 3,49.

Durch Behandeln mit Chlor entsteht daraus Oenanthylchlorid $C^{14}H^{15}Cl$. Siedepunct 150° — 152°. Spec. Gew. bei 19° 0,891.

Caprylwasserstoff $C^{16}H^{18}$. Siedepunct 119° — 120°. Spec. Gew. bei 17,5 0,719. Dampfdichte bei 170° 3,98.

Daraus Caprylchlorid $C^{16}H^{17}Cl$. Siedepunct 170° — 172°. Spec. Gew. bei 18° 0,892.

Angenehm nach Orangen riechende Flüssigkeit, die durch Behandeln mit Kaliumacetat leicht zersetzt wird.

Ausserdem erhielt Schorlemmer noch höher siedende Chlorproducte in zu geringer Menge, um Verbindungen von constantem Siedepunct darzustellen.

Mit Natrium behandelt wird Oenanthylen (95 — 100° Siedepunct) und Caprylen erhalten. Siedepunct 115° — 117°. Dampfdichte 4,17. (*Zeitschr. für Chem. und Pharm. 5. Jahrg. 21.*) *B.*

Umwandlung des Anilins in Benzoësäure nach A. W. Hofmann.

Der Anilindampf, durch eine rothglühende Glasröhre geleitet, wird zersetzt in Kohle, Cyanammonium, Benzol, Benzonitril und andere noch nicht genauer untersuchte Producte. Wird das übergegangene braune Oel nach Entfernung des noch unzersetzt gebliebenen Anilins durch Schütteln mit einer Säure der fractionirten Destillation unterworfen, so geht bei 80° C. Benzol über, dann steigt das Thermometer und wird erst zwischen 190 und 195° C. stationär. Was hier übergeht, ist Benzonitril (farbloses Oel, leichter als Wasser). Mit alkoholischer Aetzkalilösung gekocht liefert es Ammoniakgas und benzoësaures Kali.

Die Reaction ist folgende:

$$C^{12}H^{7}N + C^{2}HN = C^{14}H^{5}N + H^{3}N.$$

Das durch Zersetzung eines Theiles Anilin erzeugte Cyanammonium oder dessen Blausäure wirkt auf noch unzersetztes Anilin und giebt Benzonitril und Ammoniak. (*Compt. rend. 1. Dcbr. 1862.*) *H. Ludwig.*

Digitized by Google

Umwandlung von Nitrobenzol in Benzol und Ammoniak.

Scheurer-Kestner hat gefunden, dass, wenn das Anilin Benzol enthält, dieses immer von Ammoniak begleitet ist. Je lebhafter die Reaction zwischen dem Nitrobenzol und der reducirenden Mischung von Eisen und Essigsäure ist, desto mehr wird Benzol und Ammoniak gebildet. Wenn im Gegentheil die Reaction langsam verläuft, und man die Eisenfeile mit der Vorsicht nach und nach zufügt, dass die Temperatur der Mischung nicht über 50° steigt, so erhält man ein Anilin, welches vollständig frei von Benzol und Ammoniak ist. Bei Anwendung der vierfachen Menge von Eisen, wie Béchamp angiebt, erreicht man eine fast vollständige Umwandlung des Nitrobenzols in Benzol und Ammoniak. Hierbei ist die Reaction so heftig, und die Dampfentwickelung so stürmisch, dass man Alles verlieren würde, wenn man in einem offenen Gefässe operirte. Scheurer-Kestner hat daher in sehr starken gusseisernen, mit einer Schraube verschliessbaren Gefässen gearbeitet, welche mehrere Gramme Nitrobenzol aufnehmen konnten. Er beschüttete dieselben mit einer Mischung von 1 Th. Nitrobenzol, 8 Th. Eisen und 4 Th. Essigsäure in der Art, dass die Eisenfeilspäne über die Flüssigkeit hervorragten. Der Druck in dem Gefässe stieg auf 8 Atmosphären, wovon sich Kestner durch ein angebrachtes Manometer überzeugte. Nach dem Erkalten enthielt der Apparat einen braunen homogenen Teig, welcher der Destillation unterworfen wurde. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, von welchen die obere der Hauptsache nach Benzol mit etwas Anilin enthielt, während die untere aus Wasser, gelöster Essigsäure, ein wenig Aceton, Anilin und Ammoniak bestand. Von dem letztern enthielt sie grosse Quantitäten. Das Benzol wurde von dem Anilin durch fractionirte Destillation getrennt, aus 1,200 Kilogr. Nitrobenzol erhielt Kestner ungefähr 500 Grm. Benzol. (*Bull. de la Soc. chim. de Paris 1862. — Zeitschr. für Chem. u. Pharm. Jahrg. 5. 13 u. 14.*) *B.*

Zur Kenntniss der Pikrinsäure.

Carey Lea hält nur diejenigen Methoden der Reindarstellung der Pikrinsäure für zweckmässig, welche auf der Unlöslichkeit der pikrinsauren Alkalien in alkalischer Flüssigkeit beruhen. Er sättigt die Säure genau mit koh-

Digitized by Google

lensaurem Natron und legt in die vom Harze abfiltrirte Lösung einige Krystalle desselben Salzes, worauf beim Erkalten das Natronpikrinat fast vollständig auskrystallisirt. Die durch Zersetzen des Salzes mit überschüssiger Schwefelsäure erhaltene Pikrinsäure wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das beste Reagens auf Pikrinsäure ist eine ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol, welche einen grünen Niederschlag giebt. Die Lösung eines Schwefelalkalimetalls in überschüssigem Kali oder von Cyankalium in Ammoniak, giebt beim Erwärmen mit Pikrinsäure eine rothe Färbung; doch zeigt diese Reaction nur $^1/_{1000}$ der Säure an, während das erstere Reagens noch $^1/_{5000}$ nachweist. (*Sillim. Americ. Journ. 20. — Chem. Centrbl. 1862. 39.*)

B.

Rother Farbstoff aus dem Kreosot.

Bei 4- bis 5stündlichem Erhitzen einer Mischung von 1 Th. Oxalsäure, $1^1/_2$ Th. farblosen käuflichen Kreosots und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure erhielten Kolbe und Schmitt im Rückstande eine schwarzbraune teigige Masse, welche nach dem Erkalten aus einem festen, sehr spröden, geruch- und geschmacklosen und in Wasser unlöslichen Harz bestand. Dieses Harz wird mit prachtvoll purpurrother Farbe von Ammoniak, noch leichter von Kali- und Natronlauge gelöst. Aus alkoholischer Lösung fällt die Verbindung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in schön orangefarbnen amorphen Flocken nieder, welche an der Luft getrocknet eine ähnliche orangerothe Farbe wie das gefällte Alizarin besitzen. Der Farbstoff besteht aus $C^{10}H^4O^2$; sein Atomgewicht lässt sich nicht bestimmen, da er keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung eingeht. Er scheint der Rosolsäure von Runge nahe verwandt zu sein. Versuche, ihn in der Färberei anwendbar zu machen, sind bisher erfolglos geblieben. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXIX. 169 — 172.*)

G.

Ueber Nitronaphtalin, Naphtylamin und deren gefärbte Derivate nach Roussin.

Das Naphtalin liefert wie das Benzin zwei parallele Derivate, das Nitronaphtalin und das Naphtylamin. Roussin stellt das erstere aus dem gewöhnlichen

Digitized by Google

Naphtalin dar, welches er mit der 5fachen Menge käuflicher Salpetersäure in einem geräumigen Kolben zusammenbringt. Das Gemisch wird einige Zeit der Dampfbadwärme ausgesetzt, schliesslich die Säure von der am Boden lagernden Oelschicht abgegossen. Diese letztere wird einigemal ausgewaschen und da sie leicht erstarrt, verschiedene Male ausgepresst, geschmolzen und zur vollkommenen Reinigung durch Papier filtrirt. — In Masse erscheint das so erhaltene Nitronaphtalin rothschwarz, als Pulver aber schön gelb; wenn man Sorge getragen hat, ein röthliches Oel, das dem Producte anhängt, hinlänglich durch Pressen zu entfernen, so ist dasselbe sehr rein. Die Ausbeute entspricht der theoretisch berechneten Menge. —

Zur Bereitung des Naphtylamins mischt Roussin in einem geräumigen Kolben 1 Th. Nitronaphtalin mit 6 Th. käuflicher Salzsäure und soviel Zinnfeile, dass die letztere das Niveau des Gemisches erreicht.

Bald darauf tritt eine energische Reaction ein, das Nitronaphtalin verschwindet und die Flüssigkeit wird klar. Man giesst nun die Flüssigkeit in eine Porcellanschale, worin sie bald zu einem Krystallbrei von salzsaurem Naphtylamin erstarrt. Um dieses zu reinigen, presst man es zuerst zwischen Leinwand, trocknet es und löst es alsdann in kochendem Wasser auf. Hierauf leitet man einen anhaltenden Strom HS Gas durch die Lösung und trennt schliesslich dieselbe vom ausgeschiedenen Schwefelzinn durch Filtration. Das beim Erkalten daraus sich abscheidende salzsaure Naphtylamin lässt man abtropfen und trocknet es bei 100°C. Dasselbe ist leicht sublimirbar, vollkommen weiss, sehr leicht und von absoluter Reinheit. Beim Vermischen einer neutralen Lösung dieser Verbindung mit einer neutralen salpetrigsauren Kalilösung resultirt ein in Wasser vollkommen unlöslicher granatrother Niederschlag. Derselbe wird durch Luft nicht verändert, widersteht den entfärbenden Chlorverbindungen, der SO^2, Alkalien und Säuren. — Wegen dieser Beständigkeit gleicht er dem Alizarin. — Roussin fand ferner, dass beim Zusammenbringen von Schwefelalkalimetallen und Schwefelerdalkalimetallen mit Dinitronaphtalin eine grosse Menge rother und blauer Verbindungen entstehen, die in Wasser und Alkohol löslich sind und sich durch ein bedeutendes Färbevermögen auszeichnen. Zinnchlorür und Cyankalium reagiren ebenfalls energisch auf das Dinitronaphtalin.

Digitized by Google

Roussin hat ausserdem durch Einwirkung reducirender Agentien auf Dinitronaphtalin bei Gegenwart concentrirter SO^3 ein sehr interessantes rothes Product erhalten, welches in vieler Beziehung ein Analogon des Alizarins ist. Auch Persoz hat obengenannten Körper ohne reducirende Mittel durch blosse Einwirkung concentrirter SO^3, bei 300°C. auf Nitronaphtalin erhalten. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Tom. XL.*) *H. Schr.*

Künstliches Alizarin.

Roussin glaubt künstliches Alizarin auf folgende Weise dargestellt zu haben. Er löste Dinitronaphtalin in concentrirter Schwefelsäure auf, indem er auf 200° erhitzte. Bei dieser Temperatur brachte er granulirtes Zink in die Lösung, es entwickelte sich schweflige Säure und nach $^1/_2$ Stunde ungefähr war die Reaction beendet. Wenn man einen Tropfen der sauren Flüssigkeit in kaltes Wasser brachte, so entwickelte sich eine prachtvoll violettrothe Farbe. Verdünnt man die ganze Masse der erhaltenen Flüssigkeit mit ihrem zehnfachen Volum Wasser, erhitzt zum Sieden und bringt sie nach einigen Augenblicken auf ein Filter, so setzt sich beim Erkalten ein Krystallbrei ab, die Mutterlaugen sind stark roth gefärbt und können direct zum Färben benutzt werden. Der Krystallbrei kann leicht durch fixe Alkalien oder deren Carbonate in Lösung gebracht und durch Säuren daraus gefällt werden. Das so erhaltene Product hat alle Eigenschaften des Alizarins. (*Compt. rend. T. 52.*) *B.*

Ueber die Darstellung von Farben aus Dinitronaphtalin.

Aus den verschiedenen Arten von Nitronaphtalin kann man durch Einwirkung reducirender Stoffe bei Gegenwart von Alkali oder durch Behandeln mit Schwefelalkalimetallen, Sulphuriden, Cyankalium etc. rothe, violette und blaue Farbstoffe erhalten. Wenn das Alkali dabei vor dem Reductionsmittel wirkt, so entsteht zugleich eine braune Substanz, welche den Farbstoff verunreinigt. Einige der so erzeugten Farbstoffe, durch Einwirkung eines Alkalimetall-Sulfhydrats auf reines Dinitronaphtalin erhalten, hat Troost zum Gegenstand technischer Ver-

Digitized by Google

suche gewählt. Dieser violette Farbstoff ist in Alkalien, Schwefelalkalimetallen und kohlensauren Alkalien löslich und wird durch Säuren daraus niedergeschlagen. Er fixirt sich auf den Faserstoffen ohne Beizen und lässt sich durch geeignete Behandlung in Blau und Roth spalten.

Um diesen Farbstoff schön zu erzielen, bedarf man ein reines Dinitronaphtalin. L. Troost empfiehlt zur Darstellung desselben folgende Methode.

Man bereitet zunächst Nitronaphtalin, indem man das Naphtalin mit einer Mischung von gewöhnlicher und rauchender Salpetersäure von 1,428 spc. Gew. behandelt, welche in einem abgekühlten Gefässe enthalten ist, so dass eine Erhitzung und die Entwickelung von salpetrigen Dämpfen vermieden wird. Die Säure, welche schon einmal benutzt ist, kann wieder brauchbar gemacht werden, indem man concentrirte Säure hinzufügt, so dass die Mischung wieder die hinreichende Stärke erlangt. Die krystallinische Masse, welche durch Einwirkung der Säure auf das Naphtalin in der Kälte erzeugt worden ist, lässt man abtropfen und bringt sie dann in höchst concentrirte Salpetersäure von 1,515 spec. Gew., die ebenfalls in einem abgekühlten Gefässe enthalten ist. Sie zertheilt sich hier wie gebrannter Kalk in Wasser und verwandelt sich in eine blassgelbe krystallinische Masse, welche den ganzen Raum des Gefässes ausfüllt. Diese Masse ist, nach Abkühlung der Mischung, reines Dinitronaphtalin. (*Le Technol. — Polyt. Centrbl.*)

B.

Bereitung eines violetten Farbstoffs aus Naphtylamin.

Um das Naphtylamin zu bereiten, nimmt man, wie Du Wildes vorschreibt, 3 Th. Nitronaphtalin, schmilzt es in einer Porcellanschale und vermischt 2 Th. möglichst reine und feine Eisenfeile damit. Die Mischung wird dann vom Feuer genommen und mit 2 Th. gewöhnlicher concentrirter Essigsäure behandelt. Es entsteht ein lebhaftes Aufbrausen und eine bedeutende Erwärmung. Wenn die Einwirkung aufgehört hat, wird das Product mit $1\frac{1}{2}$ Th. gebranntem Kalk vermischt, die Mischung in eine Retorte gebracht und destillirt. Das so erhaltene Naphtylamin ist braun gefärbt und krystallisirt nicht. Um es rein und krystallisirt zu erhalten, destillirt man es nochmals in einem Strom von Wasserstoffgas.

Digitized by Google

Indem man das Naphtylamin im Wasserbade mit $^1/_3$ seines Gewichts Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd behandelt, wird seine Farbe rasch dunkelblau und in weniger als in einer Minute dunkelschwarz, worauf man die Masse vom Feuer entfernt. Das so erhaltene und von dem am Boden ausgeschiedenen Quecksilber getrennte Product ist ein klebriger Körper, der in der Wärme schmilzt und in Wasser, so wie auch in den leichten Theerölen unlöslich ist. Die Unlöslichkeit in den letzteren benutzt man, um dem Farbstoff das Naphtylamin, welches er noch enthalten könnte, zu entziehen. Dieser Körper ist löslich in Alkohol, Aether und Holzgeist, welchen Flüssigkeiten er eine prächtig violette Farbe mittheilt. Die Lösungen färben die Faserstoffe violett. (*Le Technol.*)

B.

Ueber Morin und Moringerbsäure.

Delffs berichtet in einem Aufsatze über das Morin und die sogenannte Moringerbsäure, dass die krystallisirten Ablagerungen im Gelbholze nur aus Morin bestehen, und dass die von Wagner angenommene Moringerbsäure nichts Anderes sei, als mit Farbstoff verunreinigtes Morin. Zu dieser Behauptung bemerkt Wagner nur vorläufig, dass Morin und die Substanz, welche er vor 12 Jahren mit dem Namen Moringerbsäure bezeichnete, ganz verschiedene Substanzen seien, die sich dadurch von einander unterschieden, dass sein Morin im Wasser sich äusserst schwer löse, farblos sei, durch Eisenchlorid granatroth, durch Alkalien gelb gefärbt werde und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löse, die Moringerbsäure dagegen sich ziemlich leicht in Wasser löse, durch Leim gefällt werde, mit Eisenlösung eine schwarze Flüssigkeit, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, die Rufimorsäure liefere, welche sich der Ruberythrinsäure ähnlich verhalte. Die Ablagerungen in dem Gelbholze beständen zum grossen Theile aus dieser Säure, ausserdem befänden sich darin Morin, Oxydationsproducte der Gerbsäure und ein rother harzähnlicher Körper. Dass man bei dem heutigen Stande der organischen Chemie die Moringerbsäure vielleicht nicht mehr zu den Gerbsäuren rechnen könne, giebt Wagner zu, da sich die von ihm entdeckte Säure durch Mangel an Spaltbarkeit wesentlich von den übrigen Gerbsäuren unterscheide. (*Chem. Centrbl. 1862. No. 25.*)

B.

Digitized by Google

Die Manna des Sinai

stammt nach Ehrenberg von *Tamarix mannifera* und bildet sich nach demselben Forscher und Hemprich in Folge des Stichs eines Insekts, des *Coccus manniparus*.

Berthelot analysirte eine solche Manna, die von Leclerc, der die Prinzen von Orleans auf ihren Reisen im Orient 1859—1860 begleitete, von *Tamarix mannifera* gesammelt worden war. Dieselbe erschien als dicker gelblicher Syrup und gab bei der Untersuchung 55 Proc. gemeinen Zucker (Rohrzucker), 25 Proc. Invertzucker (Lävulose und Glycose) und 20 Proc. Dextrin.

Die Manna von Kurdistan.

Sie bedeckt im Juli und August die Zweige der Galleiche und trocknet bald zu Staub aus. Die Kurden mischen sie zum Teig und selbst zum Fleisch. Berthelot analysirte eine Probe, welche ihm Soubeiran überlassen hatte, dem sie von Dr. Gaillardot zugeschickt worden war. Dem französischen Consul in Mossul, Barré de Lancy, verdankte Gaillardot die oben mitgetheilten Nachrichten über die Galleichenmanna. Sie war nordöstlich von Mossul in den Bergen von Kurdistan gesammelt worden, erschien in Form einer beinahe festen, teigigen Masse und enthielt 61 Proc. gemeinen Zucker, 16,5 Proc. Invertzucker (Linksfruchtzucker und Traubenzucker) und 22,5 Proc. Dextrin. (*Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. Tom. LXVII. pag. 82—86. Janv. 1863.*) *H. Ludwig.*

Digitized by Google

IV. Literatur und Kritik.

Canstatts Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharmacie und verwandten Wissenschaften in allen Ländern im Jahre 1861. Redigirt von Prof. Dr. Scherer, Prof. Dr. Virchow und Dr. Eisenmann. Verfasst von Prof. Dr. Clarus in Leipzig, Dr. Eisenmann in Würzburg, Dr. Eulenburg in Berlin, Prof. Dr. Fick in Zürich, Prof. Dr. Löschner in Prag, Prof. Dr. Scherer in Würzburg, Dr. G. Schneider in Eltmann und Prof. Dr. Wiggers in Göttingen. Neue Folge. Eilfter Jahrgang. 1. Abtheilung. Würzburg, Verlag der Stahel'schen Buch- und Kunsthandlung. 1862.

Das Werk zerfällt in 2 Theile. 1. Theil:

Bericht über die Leistungen in der Pharmakognosie und Pharmacie von Prof. Dr. Wiggers in Göttingen.

Unter Literatur für Pharmakognosie und Pharmacie führt der Verf. die über dieselben im Jahre 1861 erschienenen Werke auf, 47 an der Zahl, mit dem Bemerken, dass ihm 4 Werke davon für eine speciellere Beurtheilung zugesandt seien. Ueber das Werk von Guibert drückt er sich sehr lobend aus, und dass solches unter den neuen Erscheinungen des Jahres 1860 unbedingt und in höchst willkommener Weise einen hervorragenden Platz einnehme. Die dasselbe hervorgerufene Preisaufgabe forderte: „Eine Aufzählung der seit 1830 eingeführten Arzneimittel, eine geschichtliche, chemisch-pharmaceutische und pharmakognostische Bearbeitung und eine soviel wie möglich auf klinische Thatsachen gegründete Beurtheilung des therapeutischen Werthes desselben."

Diesen 3 Anforderungen hatte die von Guibert eingereichte Arbeit in so ausgezeichneter Weise entsprochen, dass sie von der Societät mit dem vollen Preise gekrönt wurde.

I. Pharmakognosie.

A. Pharmakognosie des Pflanzenreichs.

1. Allgemeine pharmakognostische Verhältnisse.
2. Studien allgemein verbreiteter Bestandtheile der Pflanzen.
3. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

So wie in dem Vorhergehenden und dem Nachfolgenden referirt der Verf. wiederum mit seiner grossen Umsicht und Kenntnissnahme und seinen schätzenswerthen Bemerkungen in diesem Abschnitte über die im Jahre 1861 erschienenen Abhandlungen und Arbeiten der Arzneistoffe aus den Familien der Fungi, Lichenes,

Digitized by Google

Lycopodiaceae, Tiliaceae, Asphodeleae, Colchicaceae, Smilaceae, Scitamineae.

Piperaceae. — *Piper methysticum.* Wiggers hat schon in seinem vorigen Jahresberichte angegeben, wie Gobley in der Kawawurzel einen krystallisirten Körper gefunden, Methysticin genannt und analysirt habe. Cuzent giebt nun an, dass auch er schon 1854 diese Wurzel analysirt und darin ausser einem citronengelben ätherischen Oele und einer grossen Menge von Stärke einen krystallisirbaren Körper gefunden habe, den er Kawahin (nicht Kawatin) nenne und in welchem er das betäubend und berauschend wirkende Princip derselben entdeckt zu haben glaube.

Die Tahitaner kauen nämlich die Wurzel und bereiten daraus auch ein berauschendes Getränk.

Was nun das Kawahin betrifft, so scheint es derselbe Körper zu sein, welchen Gobley Methysticin nennt, wenigstens hat er dasselbe in ähnlicher Art aus der Wurzel erhalten, nur behandelte Cuzent dasselbe zur völligen Reinheit mit Thierkohle, wonach es sich also nicht so einfach, wie Gobley angiebt, rein erhalten lässt.

Nach Cuzent bildet das Kawahin feine, dünne, seidenartige und zu Gruppen vereinigte, geruchlose und luftbeständige Prismen, welche im Ansehen grosse Aehnlichkeit mit schwefelsaurem Chinin haben. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, aber nur wenig in kaltem Wasser, dagegen ziemlich leicht in heissem Wasser, diese Lösung reagirt neutral und scheidet das aufgelöste Kawahin beim Erkalten in nadelförmige Prismen theilweise wieder aus. Säuren lösen das Kawahin ebenfalls auf, gehen aber damit keine salzartigen Verbindungen ein. Es enthält keinen Stickstoff und ist nach seinen Analysen aus

Kohlenstoff	65,847
Wasserstoff	5,643
Sauerstoff	28,510

zusammengesetzt und daher keine Base.

Cubeba officinalis. Seit einigen Jahren sind Cubeben aus Holländisch-Indien nach Holland in den Handel gekommen, welche unter dem Prädicat einer „Beisorte" viel billiger angeboten werden, als die gewöhnlichen, und daher eben so viele Käufer finden, wie diese. Da dieselben aber ganz verschieden aussehen und man sie daher als falsche, für den Arzneigebrauch nicht zulässig betrachten kann, so hat Pas ihnen eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet und sie in folgender Weise beschrieben:

Sie kommen in vieler Beziehung mit den gewöhnlichen Cubeben überein, sind aber nicht so dunkel gefärbt, mehr aschgrau, als hellbraun, und graublaue finden sich nicht darunter, wiewohl einige derselben graulich aussehen. Ihre Grösse übertrifft weit die des schwarzen Pfeffers und kommt dieselbe vielmehr mit der des Nelkenpfeffers überein. Der Geruch ist weniger angenehm. Der Geschmack ist weniger brennend, aber scharf und mit Macis zu vergleichen. Auf Wasser geworfen, saugen sie dasselbe viel rascher ein und sinken daher viel schneller zu Boden, wie die gewöhnlichen Cubeben. Das Wasser färbt sich dabei dunkelbraun, während dasselbe von gewöhnlichen Cubeben nur eine hellgelbe Farbe annimmt, selbst nach einigen Tagen und in dieser ungleichen Farbe, welche das Wasser davon annimmt, besitzen wir ein einfaches Mittel, die ächten Cubeben von dieser Beisorte zu unterscheiden.

Während ferner die ächten Cubeben sehr schwierig zu pulvern

Digitized by Google

sind, lässt sich die Beisorte sehr leicht zu Pulver zerstossen. Das Pulver der ächten Cubeben ist dunkelbraun und riecht angenehm gewürzhaft, dagegen ist das Pulver der Beisorte graulich rostfarben und von einem terpentinartigen Geruche.

Das aus den ächten Cubeben abdestillirte flüchtige Oel riecht eigenthümlich aromatisch und mehr milde als stechend, während das aus der Beisorte einen scharfen und mehr einem Gemisch von Muscatblüth-, Citronen- und Terpentinöl ähnlichen Geruch besitzt. Das Oel aus den ächten Cubeben ist dickflüssiger als das aus der Beisorte und hellgelblichgrün, schmeckt camphorartig und wird durch Schwefelsäure dunkelrothbraum, während das Oel aus der Beisorte farblos ist, nach Muscatblüthöl schmeckt und durch Schwefelsäure blutroth wird. Pas betrachtet diese Beisorte als die reifen Früchte von Cubeba officinalis, deren unreifen Früchte bekanntlich unsere wahren Cubeben sind.

Bald darauf hat Gronewegen wohl ganz entschieden nachgewiesen, dass die neue Sorte von Cubeben nicht die Früchte von Cubeba officinalis sein können, sondern derselbe vermuthet, dass sie von Piper anisatum abstammen.

Balsamifluae. Cannabineae.

Polygoneae. — Rheum. Wiggers macht hier zunächst darauf aufmerksam, dass man irgendwo angefangen hat, einer schlechten Rhabarber durch einen äussern dicken Anstrich von Schüttgelb und Kreide ein der echten Kron-Rhabarber täuschend ähnliches Ansehen zu geben und sie dann auch unter diesem Namen mit dem entsprechenden Preise in den Handel zu bringen. Wiggers hat sie seit etwa einem Jahre in Apotheken angetroffen, theils allein und theils einer andern guten Rhabarber beigemengt. Beim ersten Anblick wird man versucht, die beste Kron-Rhabarber in ganz frischer Waare zu sehen, wodurch sie auch sogleich auffällt, wenn sie nicht angestrichener Rhabarber beigemengt ist. Um aber auch ihre innere Beschaffenheit kennen zu lernen, schneidet man mit einem scharfen Messer eine Ecke ab und macht dann sogleich die Entdeckung, dass die Stücke im Innern zum Theil noch als eine gesunde Canton-Rhabarber erscheinen, aber auch braun und stockig sein können, und dass alle aussen mit einer so dicken Lage von jener Farbe umgeben sind, dass das Innere nicht durchscheint, und dass man die Farbe massenhaft abschaben und weiter untersuchen kann.

Dass man Arzneimittel verfälscht oder substituirt, ist hinlänglich bekannt, aber schlechte Sorten Rhabarber durch einen äussern Farbenanstrich in derselben Weise, wie man Häuser etc. auffrischt, das frische und schöne Ansehen der besten Sorte zu geben und sie als solche in den Handel zu bringen, würde man bisher wohl nicht einmal haben ahnen können.

Die *Chrysophansäure*, welche von Döpping und Schlossberger nur in Gestalt von krystallinisch warzigen Körpern dargestellt werden konnte, ist von Grothe aus der Wurzel von Rheum pyramidale in Gestalt von klaren sechsseitigen Säulen mit etwas gelblichem Schein erhalten worden.

Die Krystalle der Chrysophansäure verwittern an der Luft allmälig zu einem weissgelben Pulver, sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, aber leichter löslich in heissem Alkohol. Sie schmelzen bei + 156° und erstarren dann krystallinisch.

Grothe bestätigt hierbei die Angabe von Thann, dass die

Digitized by Google

in *Rumex obtusifolius*, *R. Patientia* und *R. alpinus* aufgestellten und *Lapathin* und *Rumicin* genannten Körper nur Chrysophansäure sind. Er hat dieselben auch in den Wurzeln anderer Rumexarten gefunden und fügt hinzu, dass der in *Polygonum fagopyrum* vorkommende gelbe Farbestoff auch dahin gehöre.

Globularieae, Valerianeae, Synanthereae.

Ericeae. — *Ledum palustre.* Das flüchtige Oel des Sumpfporsts ist von Froehde genauer untersucht worden, wobei er zu andern Resultaten gekommen ist, wie Grassmann, Willigk und Buchner.

Dieses Oel war röthlichgelb, roch sehr stark wie das blühende Kraut, löste sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Froehde erhielt dasselbe auch, wie Rauchfuss und Meissner ohne Stearopten.

Des rohe Oel fand Froehde bei der Analyse aus 70,79 bis 70,93 Kohlenstoff, 10,58 bis 10,62 Wasserstoff und 18,63 bis 18,45 Sauerstoff zusammengesetzt, also nicht so wie Willigk. Das Oel reagirt sauer und daher schüttelte Froehde dasselbe mit starker Kalilauge, worauf sich in der Ruhe das Oel oben auf etwas dunkler gefärbt wieder abschied, nun aber noch fast dieselbe Zusammensetzung wie vorher und 0,922 spec. Gew. hatte.

Aus der von dem Oel getrennten Kalilauge schied verdünnte Schwefelsäure eine dünne Schicht von einem dunkelbraunen und dickflüssigem Oel ab, welches den starken und widerlichen Geruch der Pflanze im höchsten Grade besitzt und welches an der Luft zu einem braunen Harz erhärtete. Froehde nennt dieses Liquidum Ledumsäure und betrachtet nach den Resultaten seiner Analyse die Formen $C^{16}H^{15}O^8$ als am wahrscheinlichsten, indem sie dann mit dem Ericinon in genetischem Zusammenhange steht.

Ledum palustre enthält von allen Ericineen die grösste Menge ätherisches Oel und dasselbe enthält nach Fraude's ausführlicher Untersuchung:

1) Ledumsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure und flüssige Fettsäure.

2) Einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff.

3) Ein sauerstoffhaltiges Oel, von der Zusammensetzung des Ericinols $= C^{20}H^{16}O^2$, welches zwischen + 240 und + 245° constant siedet, und woraus ebenfalls ein Kohlenwasserstoff gewonnen werden kann.

Styraceae, Myrsineae, Scrophularineae, Labiatae, Convolvulaceae, Solaneae, Gentianeae, Strychneae, Rubiaceae.

Cinchoneae. — *Arariba rubra*, (*Pinkneya rubescens*). Ueber die interessanten Resultate einer unter seiner speciellen Leitung von Rieth ausgeführten chemischen Untersuchung der Rinde dieses Baumes giebt Wöhler einen ausführlichen Bericht.

Die zu dieser Untersuchung angewandte Rinde war Wöhler durch v. Martius in München zu diesem Entzweck übergeben worden und hat dieselbe zur Entdeckung einer neuen organischen, Aribin genannter Base geführt, welche das erste Beispiel unter den natürlich gebildeten Basen darbietet, die keinen Sauerstoff enthält und doch krystallisirbar ist.

Um diese Base aus der Rinde zu gewinnen, wird dieselbe zerkleinert, wiederholt mit Schwefelsäure-haltigem Wasser digerirend ausgezogen, die abcolirten, vermischten und filtrirten Auszüge auf $^1/_{10}$ ihres Volums verdunstet, mit kohlensaurem Natron nahezu, aber nicht vollständig gesättigt, durch Bleizucker in Ueberschuss ausgefällt,

Digitized by Google

die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, das Schwefelblei wieder abfiltrirt, und nun mit kohlensaurem Natron ausgefällt, wodurch unreines Aribin in Gestalt eines hellbraunen Coagulums erhalten wird, was man auswäscht und wiederholt schüttelnd mit Aether behandelt, welcher das Aribin auszieht, aber noch eine stark gefärbte Lösung damit bildet. Alle Aetherauszüge werden vermischt und reichlich mit Salzsäure versetzt, wodurch sich das in dem Aether mit überschüssiger Salzsäure ganz unlösliche salzsaure Aribin und schon ziemlich rein abscheidet, während das Färbende in der Flüssigkeit zurückbleibt. Dieses salzsaure Aribin ist auch unlöslich in überschüssiger concentrirter Salzsäure und kann daher durch mehrmaliges Behandeln damit leicht noch reiner erhalten werden. Wird dieses Salz dann in Wasser aufgelöst, das Aribin durch kohlensaures Natron ausgefällt und ausgewaschen, und mehrere Male mit Aether krystallisirt, so erhält man dasselbe ganz rein.

Das Aribin wurde bei der Elementaranalyse nach der Formel $C^{46}H^{20}N^4$ zusammengesetzt gefunden. Aus der Lösung in Aether krystallisirt es beim Verdunsten in farblosen ziemlich grossen, wasserfreien Rhombenoctaëdern, aber beim freiwilligen Verdunsten an der Luft in langen, schmalen, meist hohlen Prismen. Es schmeckt sehr bitter, bedarf zur Lösung 7762 Theile Wasser von $+23^0$ und die Lösung reagirt alkalisch. Aether und Alkohol löst es sehr leicht auf. — Oleineae, Fraxineae, Araliaceae, Umbelliferae, Berberideae, Myristiceae, Paeoniaceae, Ranunculaceae, Sapindaceae.

Aquifoliaceae. — Ilex paraguayensis. Eine gewiss echte Portion Paraguay-Thee gelangte durch den Preuss. Generalconsul Gülich in die Hände von Rammelsberg, der sie wiederum an Stahlschmidt zur chemischen Untersuchung abgab, die derselbe denn auch damit ausführte, und deren Resultate er jetzt vorlegt. Zunächst bemerkt Stahlschmidt, dass der Paraguay-Thee von verschiedenen Ilex-Arten komme, nämlich Ilex paraguayensis, Ilex theezans etc. Wiggers ist jedoch nicht bekannt, dass überhaupt ein Ilex theezans existirt und dass der wahre Paraguay-Thee ausser von Il. paraguayensis auch davon und von andern Ilexarten gesammelt werde.

Als Stahlschmidt 18 Pfund des Thees mit Wasser destillirte, bekam er ein schwach opalisirendes, nach Thee riechendes und pfeffermünzartig schmeckendes Wasser, ein flüchtiges Oel schied aber daraus nicht ab. Die dabei in der Blase gebildete Abkochung untersuchte er dann auf den Gehalt an Caffein und bekam aus 18 Pfund Thee 38 Grammen davon, was 0,44 Procent entspricht, also viel mehr als Stenhouse, indem derselbe nur 0,13 Procent bekam, was Stahlschmidt daraus erklärt, dass dieser Thee zwar ungleiche Mengen davon enthalten könnte, dass er aber ein zweckmässigeres Verfahren zur Abscheidung angewandt habe, weshalb Wiggers dieses hier mittheilt.

Die erwähnte Abkochung wurde abgeschieden und ausgepresst, der Theerückstand noch 4—5 Mal ausgekocht, alle Abkochungen vereinigt, mit Bleizucker völlig ausgefällt, der Niederschlag abgeschieden und wiederholt ausgewaschen, was aber, da sich derselbe nicht abfiltriren liess, durch Absetzenlassen und Abklären geschehen musste. Aus der klaren, vom Bleiniederschlag abgeschiedenen Flüssigkeit wurde das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Schwefelblei abfiltrirt und die Flüssigkeit bis

Digitized by Google

zur Syrups-Consistenz verdunstet. Das so erhaltene syrupsförmige Liquidum, woraus schon beim Erkalten viel Caffein anschoss, wurde mit Benzol ausgezogen und zwar, weil es sich nicht damit vermischt, auf die Weise, dass man es damit in einem Kolben übergiesst, erhitzt und anhaltend und stark damit durcheinander schüttelt. Nach seiner Wiederabscheidung erhält man das Caffein schon beim Erkalten fast ganz rein und schön krystallisirt ausgeschieden. Es ist klar, dass die Behandlung des syrupförmigen Liquidums mit Benzol wiederholt geschehen muss, und dass man das von dem auskrystallisirten Caffein abgeschiedene Benzol durch Destillation wieder und dabei auch das gelöste Caffein als Rückstand gewinnt. Alles gesammelte Caffein wird dann noch zwischen Papier gepresst und zur völligen Reinigung mit Wasser und Alkohol umkrystallisirt.

Durch Analyse hat Stahlschmidt dann vollkommen festgestellt, dass der erhaltene Körper wirkliches Caffein ist, gleich dem aus dem Caffee.

Euphorbiaceae, Diosmeae, Zygophylleae, Papilionaceae.

Mimosae. — *Albizzia anthelmintica* ist nach Courdon der Baum, von dem die in Abyssinien als Mittel wider den Bandwurm gebräuchliche Rinde genommen wird, welche auch bei uns schon unter dem Namen Cortex Musenna bekannt geworden ist. Der wahre Name für diese Rinde ist nach Courdon *Mesenna* oder *Musenna*. In Tigre wird sie Besanna und in Amhara Mesanna genannt.

Die eigentliche wahre Stammpflanze dieser Rinde ist Albizzia Lebeck Benth. sehr verwandt und daher hat Courdon sie Albizzia anthelmintica genannt.

Der Baum wird 13 bis 20 Fuss hoch. Courdon traf ihn bei Mahio in Tarrenta, auf dem Wege von Halay nach Massouah an. Sehr verbreitet ist er in der Umgegend von Dixah und Habo, besonders in Samen und im Allgemeinen in allen Theilen in Abyssinien, welche dieselbe Höhe haben.

Von dem Baume wird nur die Rinde gebraucht, und Professor Gastinal in Cairo soll darin bereits eine farblose organische Base entdeckt haben. Die Abyssinier gebrauchen die Rinde als Pulver. Die Dosis ist etwa 2 Unzen, und wenn die Anwendung von Schiffsärzten zu 4 bis 5 Drachmen keinen Erfolg hatte, so hatten dieselben unstreitig eine zu geringe Portion davon nehmen lassen. Der Bandwurm geht danach in Stückchen oder ganz zermalmt ab, und nach den 2 Monaten, wo sich nach dem Gebrauch von Kousso häufig Symptome der Regeneration des Bandwurms wieder eintreten, hat sich dies bei der Mesenna nicht gezeigt.

Dryadeae. Spiraeaceae.

B. Pharmakognosie des Thierreichs.

Hier finden wir Pharmakognostisches über Thiere der Classen *Mammalia*, *Cephalopoda*, *Insecta* und *Phytozoa*. Aus der letzteren heben wir heraus: Ordo *Spongiae*.

Achilleum laniculatum. — Gebleichte Schwämme.

Artus hat durch einen seiner Schüler das von Böttger angegebene Verfahren zum Bleichen der Schwämme experimentell prüfen, und da es nicht zum Ziele führend, weitere Versuche darüber anstellen lassen.

Zunächst wurden nach Böttger's Vorschrift die ausgewaschenen Schwämme mit einer Mischung von 1 Th. Salzsäure und 6 Th. Wasser behandelt, bis sie keine Kohlensäure mehr damit entwickel-

Digitized by Google

ten, dann in einem Fasse in einer Flüssigkeit, welche durch Auflösen von 6 Theilen unterschwefligsaurem Natron in 94 Th. Wasser und Versetzen mit einer angemessenen Menge von Salzsäure hergestellt worden war, aufgehangen, nach dem Verschliessen des Fasses zwei Tage darin hängen gelassen, nun völlig ausgewaschen und getrocknet.

Bei einem zweiten Versuche wurde doppelt so viel unterschwefligsaures Natron, wie oben angegeben, angewandt, und bei einem dritten Versuche wurden die gewaschenen und durch verdünnte Salzsäure von kohlensauren Erden befreiten und dann wieder ausgewaschenen Schwämme direct der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt, und bei allen drei Versuchen wurde ein ungefähr gleiches Resultat erhalten, d. h. die Schwämme waren wohl gebleicht, aber doch noch nicht weiss.

Wurden sie dagegen zuerst mit einer warmen Lösung von Soda einige Zeit behandelt, dann ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wieder ausgewaschen und nun in dem Bade von unterschwefligsaurem Natron (in halb mal so grosser Quantität angewandt) und Salzsäure angemessen verweilen gelassen, so zeigten sie sich nach dem Auswaschen und Trocknen weiss gebleicht.

Pharmakognostische Miscellen.

II. Pharmacie.

A. Instrumente.

B. Operationen.

C. Pharmacie der unorganischen Körper.

Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Oxygenium, Hydrogenium, Sulphur, Nitrogenium, Phosphorus.

Arsenicum, Arsenicum metallicum. Das bekanntlich bei vielen früheren Bestimmungen sehr abweichend gefundene und daher auch eben so sehr unsicher gebliebene Aequivalentgewicht des Arseniks ist von Kessler in einem Zeitraume von 6 Jahren 2mal einer genauen experimentellen Prüfung unterzogen worden. Wie früher, so auch jetzt, hat er die Zahlen 939, 375 und 940,5 erhalten, wovon die Mittelzahl = 939, 9375, die wir also wohl auf 940,0 abrunden und bis auf Weiteres annehmen können.

Acidum arsenicosum. Die Löslichkeit der arsenigen Säure in reinem und in einem verschiedene Säuren enthaltenden Wasser ist auf's Neue von Bacaloglio untersucht worden.

Lässt man reine arsenige Säure im Ueberschuss längere Zeit, z. B. 10 Monate lang, mit Wasser bei + 10 bis 20° in Berührung, so enthält dieses dann 1,2 Proc. arseniger Säure oder es hat sich 1 Theil der Säure in 82,34 Th. Wasser aufgelöst.

Eine heiss gesättigte und dann zwei Tage lang zum Absetzen der überschüssig aufgelösten arsenigen Säure bei + 25° gestandene Lösung enthält 2.25 Proc. arseniger Säure, oder es hat sich ein Theil derselben in 46,111 Th. Wasser aufgelöst.

Eine heiss gesättigte Lösung der porcellanartigen arsenigen Säure in Wasser enthielt nach 4tägigem Stehen bei + 24° = 2,4, nach 82tägigem Stehen bei + 14° = 1, 5, und nach 4 monatlichem Stehen bei + 12° = 1,3 Proc. arseniger Säure, woraus folgt, dass sich der Gehalt der arseniger Säure durch längeres Stehen und durch Erniedrigung der Temperatur immer mehr demjenigen nähert, welchen die kalt gesättigte Lösung zeigt.

Digitized by Google

In einer Lösung, welche nur Spuren von Salzsäure enthielt, fanden sich 3,8 Proc. arseniger Säure gelöst.

Bacaloglio hat auch die Löslichkeit für gewisse Procente von Arseniksäure und von Phosphorsäure in dem Wasser zu ermitteln gesucht und gefunden:

1) dass 100 Th. einer Arseniksäurelösung, welche 45,8 Proc. Arseniksäure enthält, 2,9 Th. arseniger Säure auflösen, von dieser aber nur 2,6 Th., wenn sie 32,2 Proc. Arseniksäure, und 2,1, wenn sie 20,8 Proc. Arseniksäure enthält.

2) dass 100 Th. einer Phosphorsäurelösung, welche 28,5 Proc. Phosphorsäure enthält, 6,3 Th. arseniger Säure löst, von dieser aber nur 4,8 Th., wenn sie 19,5 Proc. Phosphorsäure enthält.

Stibium. — Stibium metallicum. Das Aequivalentgewicht des Antimons ist noch einmal wieder und sehr sorgfältig von Kessler experimentell geprüft worden, wobei er aus 3 Bestimmungsreihen als Mittelzahlen derselben 1527,0 1529,25 und 1529,625 erhielt, wovon die Mittelzahl wiederum 1528,625 ist. Dieses Resultat kommt dem von Dexter = 1529,2 allerdings sehr nahe, aber Kessler wagt doch darüber nicht zu entscheiden, ob man mit dieser viel höhern Zahl der Wahrheit näher gekommen sei, als Schneider mit 1503,8 und Rose mit 1508,67, indem er daran Berzelius' Worte knüpft: „Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so ausserordentlich schwer ist, constante Resultate zu erhalten, gearbeitet als diese."

Chromium. Das Atomgewicht des Chroms ist von Kessler einer experimentellen Revision unterworfen und durch sehr sorgfältig ausgeführte Bestimmungen = 326,875 (oder = 26,15 wenn H = 1) gefunden worden, also etwas niedriger wie bei frühern Untersuchungen von Peligot, Berlin, Moberg, Lefort und Wildenstein, nach denen dasselbe = 333,75 (oder 26,7 wenn H = 1) angenommen worden war. Das Atomgewicht des Chromoxyds = Cr^2O^3 ist demnach jetzt zu 967,5 und das der Chromsäure = CrO^3 jetzt zu = 633,75 anzunehmen.

Chlorum, Jodum. — Jodum purum. Der zur Entdeckung des Jods in Flüssigkeiten, welche dasselbe in Gestalt von Jodwasserstoff oder von löslichen Jodaten enthalten, schon früher empfohlenen Reaction von Eisenchlorid auf dieselben, bei welcher das vorhandene Jod aus seiner Verbindung frei gemacht wird, schliesst sich jetzt nach Wagner auf eine neue und einfache Gewinnungsweise des Jods an, indem man dasselbe nach seiner Ausscheidung durch Eisenchlorid nur noch mit Schwefelkohlenstoff aus der Flüssigkeit durch Schütteln etc. auszuziehen, und aus der gesammelten reinen Lösung der Schwefelkohlenstoff bei 50° abzudestilliren braucht, um das Jod als Rückstand zu erhalten.

Wagner bemerkt ferner, wie Schwarz schon 1854 gezeigt habe, dass man das Jod durch Eisenchlorid frei machen und dann einfach durch Abdestillation gewinnen könne, und, was besondere Aufmerksamkeit verdient, dass lösliche Bromate nicht durch Eisenchlorid zersetzt würden, worin also ein Mittel liegt, Brom und Jod zu scheiden.

Carbonium.

Elektropositive Grundstoffe (Metalle) und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Natrium.

Natrum nitricum crudum. Der Chilisalpeter ist auf seinen Gehalte an Jod von Krafft geprüft worden. Derselbe hatte Gele-

Digitized by Google

genheit die Mutterlauge von 22 Pfund Chilisalpeter quantitativ darauf zu untersuchen. Er versetzte dieselbe mit Kupfervitriol und darauf mit schwefliger Säure, und es schied sich dann so viel Kupferjodür ab, dass es für die gesammte Mutterlauge 6,5 Grm. Jod auswies, wonach also der angewandte Chilisalpeter 0,059 Proc. seines Gewichts Jod enthalten würde. Das Kupferjodür kann durch Kochen mit Kalilauge, in Kupferoxydul und Jodkalium umgewandelt werden.

Natrum biboracicum. — Tinkalzit aus Peru ist jetzt auch von Phipson analysirt worden, mit folgenden Resultaten:

Natron	11,94	Proc.
Kalk	14,45	„
Borsäure	34,71	„
Chlor	1,34	„
Schwefelsäure	1,10	„
Kieselsäure	0,60	„
Sand	2,00	„
Phosphorsäure, Thonerde, Magnesia	Spuren	
Wasser	34,00	„

woraus derselbe die Formel ($NaO, 2BO^3 + 10HO$) + 2 ($CaO, BO^3 + 2HO$) berechnet, die also nur um 2 HO weniger von der von Kletzinsky verschieden ist. Demnach enthält das Mineral ungefähr 60 Proc. Borax, 25 Proc. borsauren Kalk, $2^1/_2$ Proc. Kochsalz und 35 Proc. Wasser, und kann es daher geradezu anstatt Borax bei metallurgischen Operationen angewandt werden.

Ammonium. Barium.

Calcium. — Calcaria hypophosphorosa. Hager hat ein gefahrloses Verfahren zur Darstellung der Calcaria hypophosphorosa und des Natron hypophosphorosum in dem Laboratorium der Apotheken ermittelt, in Folge der von Trommsdorff und Marquart mitgetheilten in ihrem Laboratorium bei Bereitung unterphosphorigsaurer Salze entstandenen gefahrvollen Explosionen, was in Folgendem bestehen soll.

Man übergiesst 4 Th. Phosphor in einem zweckmässigen Gefässe mit kaltem Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen den Phosphor, schüttelt gut bis zum Erkalten, um denselben zu granuliren, bringt ihn in einem offenen irdenen Topfe mit der aus 8 Th. Kalkhydrat und 16—20 Th. Wasser bereiteten Kalkmilch zusammen und lässt die Mischung unter öfterem Durchrühren ruhig stehen, in einem gesonderten kalten Orte oder in dem Digestorium eines Dampfapparats.

Es bildet sich dann allmälig die unterphosphorigsaure Kalkerde unter schäumender Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas, was besonders beim jedesmaligen Durchrühren weggeht. Die Vollendung dieser Reaction gebraucht in der Kälte 4—6 Wochen und in dem Digestorium nur 8—14 Tage, bei dessen Benutzung der Masse aber auch von Zeit zu Zeit das verdunstende Wasser wieder zugesetzt werden muss. Sobald sich dann aus der Masse kein Phosphorwasserstoffgas mehr entwickelt, wird sie mit Wasser verdünnt, durch Leinwand colirt, der Rückstand mit Wasser nachgewaschen, die colirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in der 9fachen Menge heissem Wasser wieder aufgelöst, aufgenommener Aetzkalk durch Kohlensäure ausgefällt, 4 Tage absetzen gelassen, filtrirt und auf dem Wasserbade

Digitized by Google

zur Trockne verdunstet. 12 Th. Phosphor liefern auf diese Weise 13—14 Th. fertiges Salz, welches oft etwas Gyps enthält.

Hier sich unmittelbar anschliessend folgt Hager's Darstellung des Natron hypophosphorosum. Man löst 10 Th. unterphosphorigsaure Kalkerde in 4 Th. warmem Wasser auf, vermischt die Lösung mit einer concentrirten Lösung von 17 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron im Wasser, verdunstet die Mischung auf einem Wasserbade bis zur Trockne, zerreibt diesen Rückstand, zieht ihn mit Alkohol von 0,835 bis 0,845 wiederholt aus, vermischt die filtrirten Auszüge, destillirt vorsichtig den grössern Theil des Alkohols davon ab, bringt das rückständige Liquidum auf einem Wasserbade bis zur Trockne und verwahrt das Salz gut verschlossen auf.

Die Dosis ist 3—4 Grm. alle 2 Stunden, geschieht die Verordnung in einer Mixtur, so dürfen derselben keine Säuren oder saure Salze oder saure Fruchtsäfte zugesetzt werden, weil diese Substanzen auf jene Salze zersetzend wirken.

Magnesium. — Magnesia carbonica. Der bei Frankenstein im Reg.-Bezirk Breslau so massenhaft vorkommende Magnesit ist von Schwarz analysirt worden. Derselbe erhält nach dieser Analyse:

Magnesia	44,25	Proc.
Kohlensäure	48,75	„
Sand	5,60	„
Kohlensauren Kalk	0,40	„

und er ist daher besonders interessant, dass er gar kein Eisen und Thon enthält.

Zur Bereitung der kohlensauren Wässer bietet derselbe viele grössere Vortheile als die Kreide dar, indem beim Austreiben der Kohlensäure durch Schwefelsäure dieselbe in Folge der Abwesenheit organ. Substanzen ganz geruchlos ist.

Von Franz Hilbig in Baumgarten bei Frankenstein kann derselbe eben so wohlfeil als rein bezogen werden, der Centner in Stücken zu 20 und gemahlen zu 30 Sgr. gegen gleich baare Bezahlung.

Aluminium. Ferrum. Zincum. Bismuthum. Cuprum. Plumbum. Hydrargyrum. Argentum.

D. Pharmacie der organischen Körper.

1. Organische Säuren.
2. Organische Basen.
   a) Künstliche organische Basen.
   b) Pflanzenbasen. Die Kenntniss dieser hat sehr wichtige Beiträge erhalten.

Quantitative Bestimmung derselben. Alle bisher empfohlenen und bekannt gewordenen Methoden der quantitativen Bestimmung der Pflanzenbasen in wässeriger Lösung geben nach Wagner nicht die erforderliche Genauigkeit und er hat daher ein anderes Verfahren erforscht, welches sehr scharfe Resultate geben soll und auf folgende Principien gegründet worden ist.

Die organischen Basen werden aus ihrer Lösung durch eine Auflösung von Jod in Jodkalium vollständig gefällt, und dazu gehören Strychnin, Morphin, Narkotin, Chinin, Cinchonin, Veratrin, Aconitin, Atropin, Brucin und Berberin und Anilin, aber nicht gefällt werden dadurch Caffein, Theobromin, Piperin und Harnstoff.

Die ersteren Basen fällen das Jod aus der Lösung von Jod in Jodkalium so vollständig, dass in dem Filtrat durch Stärke kein Jod mehr angezeigt wird.

Digitized by Google

Der Niederschlag enthält eine constante Menge von Jod, aber unverbunden, wenigstens so lange, wie die Prüfung dauert, aber nach $^1/_2$ bis 1 Stunde ist das Jod darin in chemische Verbindung getreten.

Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron fällt die Basen nicht, macht aber freies Jod in einer Lösung verschwindend und diese dadurch farblos. Die darauf gegründete Prüfung wird volumetrisch ausgeführt und dazu bereitet man sich

1) Eine Lösung von 12,5 Grm. Jod mit der nöthigen Menge von Jodkalium und genau so viel Wasser, dass die ganze Flüssigkeit genau 1 Liter (= 1000 C.C.) beträgt.

2) Eine Lösung von 24,8 Grm. unterschwefligsaurem Natron im Wasser, welche genau davon 1 Liter beträgt. 1 C.C. der Lösung weist 0,0127 Grm. Jod aus.

Für die Bestimmung versetzt man nun die Basen enthaltende Flüssigkeit zuerst mit der Lösung von Jod in Jodkalium, bis kein Niederschlag mehr erfolgt und bis ein Ueberschuss davon hinzugekommen ist, filtrirt und setzt zu dem Filtrat die Lösung des unterschwefligsauren Natrons, bis das freie Jod darin gerade verschwunden ist.

Hat man nun die Menge der bis zum Ueberschuss hinzugesetzten Lösung des Jods in Jodkalium bestimmt, so weiss man, wie viel Jod hinzugekommen war, und hat man ebenso auch die Quantität der verbrauchten Lösung des unterschwefligsauren Natrons bestimmt, so kann man nach dieser Menge leicht berechnen, wie viel Jod noch überschüssig in der Flüssigkeit geblieben, und wie viel Jod mit der Base in Verbindung getreten und mit dieser in dem abfiltrirten Niederschlage enthalten ist, und nach dieser letzten Menge von Jod wird die Quantität der vorhandenen organischen Base berechnet, d. h. für jedes Aequivalent Jod 1 Atom der Base. Die Quantität von beiden titrirten Lösungen wird durch Zusetzen aus einer in Centimeter getheilten Bürette bestimmt. Um die Brauchbarkeit dieser Bestimmungsmethode zu zeigen, haben Wagner u. Schirmer mehrere Proben ausgeführt, wovon eine hier folgt. 10 C.C. einer Lösung von schwefelsaurem Chinin wurden 10 C.C. Jodlösung hinzugefügt, und 10 C.C. des Filtrats gebrauchten bis zur Entfärbung 2,2 C.C. von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons.

Reactionen der Basen. Erdmann hat die wichtigsten giftigen organischen Basen verschiedenen Reactionen unterworfen, um dadurch sichere Mittel zu erforschen, dieselben in ganz kleinen Mengen, wie namentlich bei medico-legalen Untersuchungen, zu unterscheiden und nachzuweisen. Die Resultate sind folgende.

1. Mit reinem Schwefelsäurehydrat, von dem 20 Grm. mit 10 Tropfen einer Mischung von 100 C.C. Wasser und 6 Tropfen Salpetersäure versetzt worden sind. Von dieser so versetzten Schwefelsäure bringt man dann 8—10 Tropfen entsprechend zu 1 bis mehreren Milligrammen von der zur Prüfung vorliegenden Base und beobachtet die Wirkung $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang. Bei der Auflösung färbte sich die Schwefelsäure durch

Morphin prächtig violettroth,
Narcotin zwiebelroth,
Veratrin gelb, dann ziegelroth und durch Zusatz von etwas Wasser gleich blutroth und dann bleibend kirschroth,
Brucin roth, aber rasch gelb werdend,
Strychnin gar nicht.

Digitized by Google

2. **Mit Schwefelsäurehydrat und Braunstein.** Man löst die zu prüfende Base je nach ihrer Quantität in 8—20 Tropfen Schwefelsäure auf und setzt kleine linsengrosse, staubfreie Stückchen von Braunstein hinzu, und beobachtet den Erfolg eine Stunde lang. Durch den Braunstein färbt sich die Lösung von

Morphin mahagonibraun,
Narcotin gelbroth und blutroth,
Veratrin dunkel- und schmutzigkirschroth,
Brucin roth und darauf gummiguttgelb,
Strychnin violettpurpurroth, darauf dunkelzwiebelroth.

a) Werden die nun so gefärbten Lösungen nach einer Stunde mit der 4—6fachen Menge Wasser unter Vermeidung einer Erhitzung verdünnt und mit schwachem Ammoniak nicht ganz vollständig gesättigt, so färbt sich die von

Morphin schmutziggelb,
Narcotin nur heller roth,
Veratrin schwach braun,
Brucin bleibt unverändert goldgelb,
Strychnin prächtig purpurviolett.

b) Uebersättigt man aber die gefärbten und mit Wasser verdünnten Lösungen mit dem Ammoniak schwach, so entsteht in der Lösung von

Morphin eine braunrothe Färbung und lange nachher ein Niederschlag,
Narcotin sogleich ein reichlicher dunkelrother Niederschlag,
Veratrin sogleich ein grünlich hellbrauner Niederschlag,
Brucin keine Veränderung,
Strychnin eine gelbgrüne Färbung.

Auf diese Resultate gründet nun Erdmann durch Combination derselben den folgenden methodischen Gang bei solchen Prüfungen.

A. Man übergiesst die vorliegende Base mit 4—6 Tropfen reinem Schwefelsäurehydrat; zeigte sich keine Veränderung, so sind Brucin, Narcotin und Veratrin nicht vorhanden; tritt eine Rosafarbe auf, die später gelb wird, so deutet solches auf Brucin; entsteht eine gelbe und gelb bleibende Farbe, so ist Narcotin vorhanden; und entsteht eine gelbe ins Rothe übergehende Farbe, so weist diese Veratrin nach.

B. Man versetzt die in A. erhaltenen Lösungen, mag eine Farbe darin aufgetreten sein oder nicht, mit 8—20 Tropfen von der oben angegebenen salpetersäurehaltigen Schwefelsäure und darauf mit 2—3 Tropfen Wasser und beobachtet dann den Erfolg $^1/_4$— $^1/_2$ Stunde lang; es entsteht für Morphin eine violettrothe, für Narcotin eine zwiebelrothe, für Veratrin eine kirschrothe, für Brucin eine gelbe und für Strychnin keine Färbung.

C. Man bringt in die in B. entstandenen Flüssigkeiten gleichzeitig wie sich gefärbt hatten, 4—6 linsengrosse Stückchen von staubfreiem Braunstein und beobachtet den Erfolg eine Stunde lang; eine dann entstehende mahagonibraune Farbe weist Morphin aus; eine gelbrothe bis blutrothe dagegen Narcotin, eine dunkelzwiebelrothe Strychnin, eine gummiguttgelbe Brucin und eine dunkel und schmutzigkirschrothe Färbung weist Veratrin aus.

Digitized by Google

D. Man verdünnt die in C. erhaltenen Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf ihre Färbungen vorsichtig so lange mit Ammoniak, dass sie nicht ganz völlig neutralisirt werden; es entsteht dann

für Morphin eine schmutziggelbe Farbe, die beim Uebersättigen mit Ammoniak braunroth wird;

für Narcotin eine der Verdünnung entsprechende röthliche Farbe und darauf beim Uebersättigen mit Ammoniak ein reichlicher braunrother Niederschlag;

für Strychnin eine prächtig violettpurpurfarbige Flüssigkeit, die durch einen Ueberschuss von Ammoniak gelbgrün bis gelb wird;

für Brucin eine goldgelbe Färbung;

für Veratrin eine schwach bräunliche Färbung, die durch wenig Ammoniak gelblich wird, und durch überschüssiges Ammoniak ein grünlich hellbrauner Niederschlag.

Was die Haltbarkeit dieser ungleich gefärbten Flüssigkeiten anbetrifft, um sie den Gerichten neben dem Berichte zum Beweise mit einsenden zu können, so hat Erdmann gefunden, dass die Reactionen, welche unter 1 mit salpeterhaltiger Schwefelsäure aufgeführt worden sind, wenn man sie mit reiner concentrirter Schwefelsäure verdünnt, sehr lange Zeit die bemerkten Färbungen behalten. Erdmann will seine Versuche über die Reactionen der organischen Basen fortsetzen und demnächst weitere Mittheilungen darüber machen.

Strychninum. — *Strychninum arsenicicum.* Für die Bereitung dieses kürzlich in Italien zur Anwendung gekommenen Arzneimittels und der beiden nachstehenden giebt Chiappero folgende Bereitungsweisen an:

Man erhitzt 3,34 Th. reines Strychnin mit 1,15 Th. Arsensäure und 40 Th. Wasser bis zur Auflösung, filtrirt und lässt krystallisiren.

Formel: $C^{42}H^{22}N^2O^4$, $HO + 2HO$, $AsO^5 + HO$.

Das Salz krystallisirt in kleinen, weissen, geruchlosen, monoklinischen Prismen und löst sich in 15 Th. kaltem und 5 Th. heissem Wasser, aber schwer in Alkohol und Aether.

Strychninum arsenicosum. — Man erhitzt 12,38 Th. pulverisirter arseniger Säure mit 800 Th. Wasser und 10 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1,18) bis zur völligen Lösung, setzt dann 41,95 Th. reines Strychnin hinzu, filtrirt und lässt krystallisiren.

Formel: $C^{42}H^{22}N^2O^4$, HO, AsO^3.

Morphino-Strychninum arsenicicum. — Man vermischt 3,04 Th. reines Morphin und 3,34 Th. reines Strychnin mit 1,15 Th. Arsensäure, erhitzt das Gemisch mit 40 Th. Wasser, bis es sich darin aufgelöst hat und lässt krystallisiren.

Formel: $C^{34}H^{19}NO^6, HO + C^{42}H^{22}N^2O^4, HO + HO$, $AsO^5 + HO$.

Das Doppelsalz bildet kleine, harte, farblose, zusammengruppirte Krystalle und ist in 4 Th. heissem und 12 Th. kaltem Wasser löslich.

Diese drei Salze sind gegen Rotz bei Pferden mit besonderem Erfolg in Anwendung gekommen.

3) Besondere eigenthümliche neutrale organische Stoffe.

Digitized by Google

4) Alkohole. Pinguedines, Fette oder Verbindungen des Glyceryloxyds mit fetten Säuren.

Axungia Porci. Um den bekannten Uebelständen des Schweineschmalzes gründlich abzuhelfen, wird im *Monit. des Scienc. méd. 1860*, eine in eigenthümlicher Weise aus dem Schweineschmalze bereitete und *Steadina* genannte Masse als Vehikel zu Salben empfohlen, welche sich dazu zweckmässiger eignen und die Uebelstände des Schweineschmalzes, (des Hart- und Weichwerdens, des Ranzigwerdens) nicht besitzen soll. Für die Bereitung sind erforderlich

Schweineschmalz.....	$3^1/_2$ Unzen	= 102 Thle.
Wasser.....	$3^1/_2$ „	= 102 „
Natronhydrat.....	15 Grm.	= 1 „

Man löst das völlig von Kohlensäure freie Natronhydrat in $^1/_7$ des Wassers, reibt die Lösung mit dem Schmalz zusammen und incorporirt dieser unter Agitiren die noch übrigen $^6/_7$ Wasser.

Das Product ist weiss, geruch- und geschmacklos, hat nach einigen Tagen eine zwischen Schmalz und Wachscerat fallende Consistenz, wird im Sommer weniger weich und im Winter weniger hart als das Schmalz, und es behält diese Eigenschaften auf lange Zeit.

Es entepricht als Vehikel allen Anforderungen und kann in allen Fällen für das Schmalz als Ersatz dienen, sogar zur Bereitung der Quecksilbersalbe kann es verwendet werden.

Hager stimmt dem Obigen bei und nennt dasselbe *Axungia saponacea* und er hat bei einer Nachprüfung gefunden, dass die zweckmässigste Masse erhalten wird, wenn man 100 Thle. Schmalz mit nur 50 — 60 Th. Wasser und mit $1^1/_2$ Th. Natronhydrat in der angeführten Art vereinigt.

5) Olea volatilia. 6) Resinae.

E. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

Confectiones. Electuaria. Emplastra. Extracta. Pastilli. Syrupi. Unguenta. Vina medica. Mixturae. Geheimmittel.

Glycerolata. — Sinapismus glycerinatus ist nach Hager eine Mischung von 1 Th. Senföl und 45 Th. Glycerin. Dieselbe wird dem gewöhnlichen Senfteige vorgezogen.

Miscellen.

Prüfung des Weizenmehls auf eine Beimischung von Roggenmehl. Cailletet hat gefunden, dass wenn man 20 Grm. Weizenmehl mit 40 Grm. Aether 1 Minute lang schüttelt, die dann gebildete Lösung klar abscheidet, den Aether völlig davon abdunsten lässt und den Rückstand mit 1 Cubik-Centim. einer Mischung von 3 Vol. Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., 3 Vol. Wasser und 6 Vol. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. versetzt, sich derselbe nur gelb färbt, dass aber auf dieselbe Weise aus Roggenmehl hergestellter Rückstand durch das Säuregemisch kirschroth wird.

Zweiter Theil.

Bericht über die Leistungen in der Pharmakodynamik und Toxikologie, von Professor Dr. Julius Clarus in Leipzig.

Dieser Theil des Berichtes hat nur für den Mediciner Bedeutung, weshalb wir solchen nur anzeigend berühren.

Digitized by Google

Die wichtigsten Arbeiten und Abhandlungen des ersten Theils des Werkes sind zu seiner Zeit, so weit es der Raum gestattete, theils als Originalarbeiten, theils als Auszüge im Archiv aufgenommen worden, das hier Aufgenommene soll noch als Ergänzung dienen, um die Leser des Archivs mit allem Neueren bekannt und dasselbe als Bibliothekwerk vollständiger zu machen.

Was das Werk an sich selbst betrifft, so bietet dasselbe wiederum eine sehr grosse Bereicherung für unsere Wissenschaft dar, und wir müssen Hrn. Professor Dr. Wiggers für seine ebenso mühevolle als werthvolle Arbeit hierdurch die grösste Anerkennung spenden.

Dr. L. F. Bley.

Anzeige einer Bezugsquelle von reinem kohlensauren Kali.

Die chemische Fabrik von Bohlig und Roth in Eisenach hat mir zwei, nach neuen Principien bereitete Kalipräparate, *Kali carbonicum purissimum* und *purum*, zur näheren Prüfung vorgelegt:

1) *Kali carbonicum purissimum*, unbedingt chemisch rein, à Zollpfund 1 ℛ 2 *sgr*, pro 110 Pfund 100 ℛ.
2) *Kali carbonic. purum*, bis auf einen verschwindend kleinen Chlorgehalt rein, à Zollpfund 17 *sgr*, pro 100 Pfund 50 ℛ.

Ich mache die geehrten Leser des Archivs auf diese vorzüglichen Präparate hiermit aufmerksam.

Jena, den 19. Juli 1863. Dr. H. Ludwig.

Hofbuchdruckerei der Gebr. JAnecke zu Hannover.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXV. Bandes zweites Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ansichten über die Abfassung einer Pharmacopoea germanica;

von

Dr. L. F. Bley und Dr. Th. Geiseler.

(Gratulationsschrift zur Jubelfeier funfzigjähriger pharmaceutischer Wirksamkeit des Herrn Apothekers Dr. F. C. Bucholz in Erfurt.)

Die zur Ausarbeitung einer *Pharmacopoea germanica* in Coburg erwählte Commission hat zu allgemeiner Befriedigung bereits eine grosse Thätigkeit entwickelt. Auch uns ist von derselben eine alphabetisch geordnete Zusammenstellung sämmtlicher in den Pharmakopöen Deutschlands enthaltenen Arzneimittel übersandt und 3 Artikel in den ersten Nummern unserer Vereinszeitung sprechen sich aus über die Art und Weise, welche man bei der Ausarbeitung zu befolgen gedenkt. Da in diesen Artikeln auch Geiseler's in sofern gedacht ist, als er seine Ansichten über die festzustellenden Principien in der Generalversammlung zu Gotha im Jahre 1856 (*Archiv CXXXVIII. 237*) dargelegt hat, so dürfte es nicht unangemessen sein, wenn wir die damals vorgeschlagenen Principien hier nochmals mittheilen und zu einer Vergleichung derselben mit den Ansichten der Commission Veranlassung geben. Es wird sich da mannigfache Uebereinstimmung, aber auch mannigfache Abweichung finden, und wenn wir auch weit entfernt sind, die ausgesprochenen Ansichten hartnäckig zu vertheidigen, so kommt es doch gewiss darauf an, abweichende Meinungen zu hören und das Zweckmässige zu ermitteln. Wir werden die unter 14 Nummern aufgeführten Principien-

Digitized by Google

vorschläge mittheilen und jeder Nummer die bezügliche Ansicht der Commission beifügen.

1) Es werden aufgeführt alle Arzneimittel, die in den Pharmakopöen Deutschlands und deren Anhängen verzeichnet sind; es darf kein Arzneimittel fehlen, das in irgend einer Pharmakopöe Deutschlands enthalten ist. Ausgeschlossen von dieser Aufführung sind nur diejenigen einfachen Zubereitungen, die bestimmten Classen von Arzneiformen angehören und die unter 7, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 besonders bezeichnet sind.

Die Commission will nur Das aufnehmen, was in irgend grösserer Ausdehnung von den Aerzten verschrieben wird, und sogenannte Magistralformeln ausschliessen.

2) In Bezug auf die Nomenclatur wird der *Apparatus medicaminum Hamburgensis* zu Grunde gelegt, neben den in diesem gewählten Namen aber werden alle synonymen Bezeichnungen aufgeführt, deren man sich in den verschiedenen Pharmakopöen Deutschlands überhaupt bedient. Der *Apparatus med. Hamb.* enthält unter allen Pharmakopöen Deutschlands die meisten Arzneimittel, insofern scheint die Annahme seiner Nomenclatur gerechtfertigt.

Die Commission hält dies nicht ohne Weiteres für zulässig, da die Nomenclatur des *App. med. Hamb.* auch nicht von Principfehlern und Inconsequenzen frei ist, die man durch die *Pharmacopoea germanica* nicht sanctioniren darf. Die Commission ist der Meinung, dass die einfachen alten Namen so weit als möglich beibehalten werden müssen und nicht ein fortwährendes Schwanken der Namen dadurch herbeigeführt werden darf, dass man die Speculationen der Thorien auf die Nomenclatur einwirken lässt.

3) Die Arzneimittel folgen in alphabetischer Reihenfolge auf einander, ohne Trennung der rohen und durch den Handel zu beziehenden Arzneistoffe von denen, welche die Apotheker selbst bereiten, nach Anleitung der Preussischen Pharmakopöe.

Digitized by Google

Hiermit scheint die Commission einverstanden zu sein.

4) Vegetabilische, animalische und mineralische Rohstoffe werden nur dem Namen nach verzeichnet, den vegetabilischen und animalischen aber die systematischen Namen der Gewächse und Thiere von denen sie stammen, den mineralischen, wenn sie einfache Körper sind, die chemischen Zeichen, wenn sie Zusammensetzungen sind, die chemischen Formeln und die Stellungen im Mineralsystem beigefügt.

5) Ebenso werden nur dem Namen nach unter Hinzusetzung der chemischen Formeln aufgeführt alle festen chemischen Verbindungen, zu denen natürlich auch die festen organischen Verbindungen, als Alkaloide und deren Salze, organische Säuren etc. gehören. Bei Flüssigkeiten wird das specifische Gewicht bemerkt.

Die Commission spricht sich in Bezug auf 4 und 5 so aus: Auf die Gefahr hin, dass die intendirte *Pharmacopoea germanica* auch nur ein Entwurf bleibt, muss sie doch so vollständig ausgearbeitet sein, dass ihre Form der Einführung nicht entgegensteht, wenn es gelänge, die eine oder andere Regierung dafür zu gewinnen. Sie muss den Apotheker anweisen, welche Mittel er haben soll und von welcher Beschaffenheit, wie er die Präparate bereiten soll, welche Ansprüche an dieselben in Betreff der Reinheit gemacht werden; ausserdem muss sie noch die nöthigen Angaben über Aufbewahrung und Dispensation der Mittel enthalten, in Betreff derer speciellere Angaben nöthig sind, sie muss der Medicinalpolizei den Anhalt für die Revisionen geben, sie muss Alles enthalten, was man in Betreff der Eigenschaften jedes Mittels nicht ohne Weiteres wissen kann und worüber Zweifel entstehen können, sie muss enthalten die hervorragendsten pharmakognostischen Kennzeichen des Mittels, sie muss endlich enthalten die in der Regel möglichen Verunreinigungen, bei den Chemikalien den zu fordernden Grad der Reinheit und zweckmässiger Weise auch

Digitized by Google

wohl die zur Prüfung anzuwendenden Reagentien, die nicht alle gleich empfindlich sind, um die Willkürlichkeiten der Revisoren möglichst zu beseitigen.

6) Wegen Unbeständigkeit und Abweichung der Werthe und Namen der in Deutschland üblichen Gewichte werden bei den Vorschriften zur Bereitung von Arzneimitteln die Quantitäten nicht in Gewichtsnamen, sondern in Gewichtstheilen angegeben, die, da sie die Verhältnisse anzeigen, jede Missdeutung ausschliessen, und sich leicht auf die Gewichtsnamen übertragen lassen.

Die Commission will kämpfen für das Decimalgewichtssystem mit dem Gramm als Einheit. Damit ist unter den jetzigen Verhältnissen gewiss Jeder einverstanden.

7) Die einfachen destillirten Wässer werden nicht dem Namen nach angeführt, sondern es wird im Allgemeinen die Bereitungsweise nur dahin angegeben, dass durch Destillation eines Theiles Subtanz mit der angemessenen Menge Wasser 8 Theile des nach der Substanz genannten Wassers dargestellt werden. Bei Bereitung der sogenannten weinigen oder geistigen Wässer, die auch nicht einzeln aufzuführen sind, werden 1 Theil der Substanz vor der Destillation 2 Theile Weingeist zugesetzt.

Die hier ausgesprochene Zusammenziehung wird von der Commission (nach den Bemerkungen zu 4 und 5) nicht beliebt, in Bezug auf das vorgeschlagene Verhältniss äussert sie sich beifällig, bemerkt aber, was unzweifelhaft richtig ist: wir nehmen jetzt auf 8 Th. Decoct oder Infusum 1 Th. Species, weil die Unze 8 Drachmen enthält, wir würden aber sicher auf 10 Theile 1 Theil nehmen, wenn wir ein Gewichtssystem mit decimaler Eintheilung hätten.

8) Die einfachen Extracte werden ebenfalls nicht namentlich aufgeführt, sondern nur in folgende 5 Classen getheilt.

Digitized by Google

a. *Extracta aquosa,* durch Ausziehung mit heissem Wasser bereitet;

b. *Extracta frigide parata,* durch Ausziehen mit kaltem Wasser bereitet;

c. *Extracta spirituosa,* durch Ausziehen zuerst mit Weingeist, dann mit einem Gemische aus gleichen Theilen Weingeist und Wasser bereitet;

d. *Extracta aetherea,* durch Ausziehen mit Aether bereitet;

e. *Extracta e herbis recentibus,* nach der in der Preussischen Pharmakopöe gegebenen Vorschrift zur Anfertigung der narkotischen Extracte bereitet.

9) Die ätherischen Oele werden gleichfalls nicht namentlich aufgeführt, ihre Bereitungsweise ist als bekannt vorauszusetzen, die einfachen sogenannten gekochten Oele, deren Bereitungsweise dahin angegeben wird, dass auf 1 Th. Substanz 8 Th. Olivenöl vorgeschrieben werden, bedürfen auch keiner besondern Verzeichnung.

10) Bei den einfachen destillirten Spiritusarten, gleichfalls ohne nominelle Aufführung werden auf 1 Th. Substanz 8 Th. Weingeist gerechnet, die ätherischen Spiritusarten werden durch Vermischung eines Theils des betreffenden Aethers mit 3 Th. Weingeist dargestellt.

11) Für Fruchtsyrupe und Fruchtessige wird auch nur im Allgemeinen die Bereitungsweise angegeben.

12) Für die Tincturen wird ohne namentliche Aufzählung derselben die Bereitungsweise so vorgeschrieben, dass auf 1 Th. Substanz 8 Th. Menstruum genommen und durch Digestion die Tincturen dargestellt werden. Es würden aber dann wegen Verschiedenheit der Menstrua die Tincturen in 6 Classen zerfallen.

a. *Tincturae aquosae,* durch Digestion von 1 Th. der Substanz mit 8 Th. destillirten Wassers;

b. *Tincturae spirituoso-aquosae,* durch Digestion von 1 Th. der Substanz mit 8 Th. eines Gemisches aus gleichen Mengen von Weingeist und destillirtem Wasser;

Digitized by Google

c. *Tincturae spirituosae,* durch Digestion eines Theils der Substanz mit 8 Theilen rectificirten Weingeistes;
d. *Tincturae alcoholicae,* durch Digestion eines Theils der Substanz mit 8 Theilen höchst rectificirten Weingeistes;
e. *Tincturae aethereae,* durch Digestion eines Theils der Substanz mit 8 Theilen *Spiritus aethereus* bereitet;
f. *Tincturae Vegetabilium recentium,* durch Maceration der zerquetschten frischen Vegetabilien mit Weingeist.

Den Tincturen reihen sich an die einfachen sogenannten Essigtincturen, deren Bereitungsweise durch Digestion eines Theils des Vegetabils mit 8 Theilen Essig angegeben wird, ohne die Namen der einzelnen Essige aufzuführen.

13) Für diejenigen Salben, die nur durch Vermischung eines Pulvers, eines Salzes oder Oxydes etc. mit Fett bereitet werden, wird im Allgemeinen die Vorschrift dahin gegeben, dass auf 1 Theil der Substanz 8 Theile *Adeps* genommen werden.

Die zu 7 mitgetheilten Ansichten der Commission finden Anwendung auch auf die Nummern 8 — 13.

14) Für die Bereitung aller anderen zusammengesetzten Arzneimittel werden die Vorschriften der Preussischen Pharmakopöe, als der schon in einigen deutschen Ländern gesetzlich eingeführten, gegeben; sind sie in der Preussischen Pharmakopöe nicht enthalten, so wird die Vorschrift des *Apparatus med. Hamburg.* mitgetheilt, fehlen sie auch hier, so wird die Vorschrift derjenigen deutschen Pharmakopöe, in der sie enthalten sind, entnommen.

Auf diesen Vorschlag geht die Commission nicht ein, will vielmehr selbstständig und ungebunden nach eigenem Ermessen die Vorschriften bestimmend die *Pharmacopoea germanica* ausarbeiten.

Aus den vorstehenden Mittheilungen geht hervor,

Digitized by Google

dass die Commission gewissermaassen eine deutsche Musterpharmakopöe auszuarbeiten beabsichtigt, während die Gothaischen Vorschläge mehr den objectiven Thatbestand berücksichtigend in dem Entwurf zu einer *Pharmacopoea germanica* zusammenfassen wollen, was Deutschlands Pharmakopöen an Arzneimitteln wirklich darbieten. Die Commission will eine Pharmakopöe verfassen und dann Annahme von allen deutschen Staaten verlangen, um so Uebereinstimmung und Gleichmässigkeit herbeizuführen, die Gothaischen Vorschläge wollen zeigen, dass der Mangel an Uebereinstimmung gerade nicht so gross ist, um nicht auf eine leichte Weise beseitigt werden zu können, sie wollen zugleich bewirken, dass in ihrem Entwurf alle von Aerzten in Deutschland verordnete Arzneimittel eine Stelle erhalten. Uebereinstimmung der Arzneimittel in Deutschland ist der gemeinsame Zielpunct; die Commission appellirt zu dem Ende sofort an die deutschen Staatsregierungen, die Gothaischen Vorschläge appelliren zunächst an die deutschen Apotheker, die Commission nimmt einen subjectiven Standpunct ein, will in den deutschen Staaten eine Pharmakopöe einführen, die Gothaischen Vorschläge weisen auf einen einzunehmenden objectiven Standpunct hin, nehmen das Bestehende zur Richtschnur, weisen den grossen Umfang der schon vorhandenen Uebereinstimmung nach und wollen, indem sie jeden deutschen Arzt, der dieses oder jenes Arzneimittel liebt, befriedigen, den geringen Mangel an Uebereinstimmung durch geeignete Vorschläge ausgleichen.

Unbestritten ist der von der Commission vorgeschlagene Weg der kürzeste, er ist derselbe, der bei Abfassung der Landespharmakopöe gewählt wird. Eine ernannte Commission von 6 bis 8 Mitgliedern arbeitet die Pharmakopöe aus, die Landesregierung sanctionirt sie und das Gesetzbuch ist fertig. So will auch die zur Abfassung der *Pharmacopoea germanica* von der Generalversammlung zu Coburg eingesetzte Commission verfahren und sofort, nachdem die Pharmakopöe verfertigt, die An-

Digitized by Google

nahme derselben bei allen deutschen Staatsregierungen beantragen lassen. Werden solche Anträge aber angenommen werden? Diese Frage ist unzweifelhaft mit „Nein“ zu beantworten. Alle Unbefangenen sind darin einig, dass die deutschen Pharmakopöen an dem grossen Fehler leiden, dass nicht alle von Aerzten verschriebenen Arzneimittel aufgenommen sind. Die Mitglieder der sogenannten Pharmakopöe-Commissionen suchen ihre subjectiven Ansichten geltend zu machen, entscheiden unter sich schliesslich durch Majoritätsbeschlüsse, tragen also nicht Rechnung anderen, oft sehr wohl begründeten Urtheilen und üben so einen nicht zu rechtfertigenden Despotismus aus, indem sie vielen anerkannt wichtigen Arzneimitteln das wohlverdiente Bürgerrecht absprechen, und hochverdiente Aerzte nicht berücksichtigen. Einen ähnlichen Gang will die zur Abfassung der *Pharmacopoea germanica* eingesetzte Commission (Siehe unter 1) und schon darum wird ihr Werk nicht von den Staaten Deutschlands angenommen und gesetzlich eingeführt werden, sie will aber auch (nach 4 und 5) Bestimmungen aufnehmen, über die man sich nie vollständig einigen kann und wird, und über die man hinwegsehen muss, da sie in Details eingehen, welche von der Wissenschaft und von den Apothekern selbst als *arte peritis* am besten entschieden werden.

Nach unserer innersten Ueberzeugung kann die Einführung einer allgemeinen deutschen Pharmakopöe nicht mit einem Schlage bewirkt, sie muss erst angebahnt werden durch objective Behandlung der Sache, mit Ausschluss der subjectiven Auffassung, wie sie die Commission intendirt. Darum huldigen wir den in den Gothaischen Vorschlägen aufgestellten Principien und machen insbesondere auf den Vortheil aufmerksam, den ein nach diesen Principien aufgestellter Entwurf dadurch gewährt, dass er die ganze Angelegenheit allmälig den Händen der Apotheker übergiebt. Wenn die deutschen Apotheker sich dahin einigen, alle in ihren respectiven Landespharmakopöen nicht aufgeführten Arzneimittel nach den

Digitized by Google

Principien des Entwurfs zu beschaffen und herzustellen, so ist in ihm vorläufig ein Appendix zu allen deutschen Pharmakopöen gegeben, der den Uebergang desselben in eine wirkliche *Pharmacopoea germanica* am sichersten anbahnt. Die *Appendices* zu den Pharmakopöen, von Apothekern ausgearbeitet, sieht man mehr in den pharmaceutischen Laboratorien gebraucht, als die Landespharmakopöen selbst. Ist der Entwurf, der alle in Deutschland gebrauchten Arzneimittel enthält, erst der Appendix für alle deutschen Landespharmakopöen geworden, bald wird er dann diese, besonders wenn sie in ihrer Beschränkungssucht fortfahren, überflügeln, und wie jetzt schon nothgedrungen deutsche Pharmaceuten in den sogenannten *Appendices de facto* wirkliche Pharmakopöen verfassen, so wird ihnen die Verfassung einer *Pharmacopoea germanica* später auch *de jure* eingeräumt werden müssen. Wir können und dürfen aber nicht unterlassen, hier nochmals ausdrücklich zu bemerken, dass zur Bearbeitung des Planes einer *Pharmacopoea* die Herbeiziehung von Aerzten als durchaus nothwendig erscheint: denn nur der Arzt kann entscheiden was die *Pharmacopoea* enthalten soll, der Apotheker muss hier durchaus die Stimme des Arztes hören. Demnach haben wir die Ansicht, die Commission hätte sich mit den Aerzten aller Staaten in Verbindung setzen sollen, was z. B. bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Carlsbad hätte geschehen können oder in Stettin in diesem Herbste noch geschehen könnte. Ohne die Mitwirkung der Aerzte wird man wohl die Pharmakopöen ausarbeiten, aber sie schwerlich irgendwo gültig einführen können. Aus diesem Grunde beklagen wir sehr den Rücktritt des Dr. Meurer von dem Comité, da Dr. Meurer das einzige ärztliche Mitglied war, dessen Erfahrung hier sehr nützlich werden konnte. Sollen die Directorien der deutschen Apotheker-Vereine die *Pharmacopoea germanica* den Regierungen empfehlen, so ist es unabweislich nothwendig, dass die Commission einen logisch ausgearbeiteten Plan der Pharmakopöe vorlege, weil ohne solchen

Digitized by Google

eine auch nur vorläufige Prüfung nicht möglich ist und niemand etwas empfehlen kann, was er nicht kennt.

Welche Ansichten man aber auch hinsichtlich der Abfassung einer *Pharmacopoea germanica* haben mag, jedenfalls ist es als ein schönes Zeichen der Zeit zu betrachten, dass die Apotheker-Vereine für sie thätig sind. In den auf diesen Zweck gerichteten edlen Bestrebungen ist der Erfolg der Lehren und der Arbeiten zu erkennen, denen die Begründer der wissenschaftlichen Pharmacie zu Ende des vorigen und zu Anfang dieses Jahrhunderts ihre Zeit und ihr Leben gewidmet haben. In keiner deutschen Stadt ist aber zur Erhebung der Pharmacie so viel geschaffen und gearbeitet worden, als in Erfurt. Brandes sagte einst am 15. September 1836 (*S. Pharm. Zeitg. v. Jahre 1837, pag. 99*) „Erfurt wird in der Geschichte der Pharmacie immer mit unvergänglichem Ruhme genannt werden." Und er hat Recht, hier war es, wo Trommsdorff die erste pharmaceutische Akademie gründete, hier war es, wo einst C. F. Bucholz wirkte, der durch seine Theorie und Praxis der pharmaceutischen Arbeiten der Lehrer aller deutschen Pharmaceuten in der Darstellung der chemisch-pharmaceutischen Arzneimittel wurde und die Vorschriften zur Bereitung der chemischen Präparate für alle deutschen Pharmakopöen lieferte. In seine Fussstapfen ist sein würdiger Sohn getreten, dem wir schätzbare Arbeiten über Aetherbereitung, über die Darstellung des Goldschwefels, über Höllenstein und Chlorkalk, über Prüfung schwefelsauren Chinins auf Salicin, über die Reinigung des Antimonmetalls von Arsen, über schwefelsaures Zinkoxyd und mehrere andere Arzneimittel verdanken, welche von den Apothekern mit Erfolg benutzt worden sind und den wir heute noch mit dieser kleinen Arbeit über einen für die Pharmacie wie die Medicin gleich wichtigen Gegenstand als Jubilar begrüssen und seiner Beurtheilung die erwähnten verschiedenen Ansichten anheim geben.

Digitized by Google

Ueber die Bestandtheile des Guajakharzes;

von

W. Hadelich*).

Das Guajakharz, diese seit langer Zeit in der Pharmacie angewendete Drogue, stammt von dem in Westindien einheimischen *Guajacum officinale*, einem zur natürlichen Familie der Zygophylleen gehörigen Baume. Dasselbe fliesst entweder freiwillig, oder aus gemachten Einschnitten aus, oder aber die Gewinnung wird befördert, indem man die Bäume fällt, an einem Ende anbrennt und so das reiche Ausfliessen des Harzes am anderen Ende erreicht.

Man unterscheidet: Guajakharz in Thränen und Guajakharz in Massen, von denen die erste Sorte etwas theurer ist, sich jedoch nur durch die Form und einen geringeren Gehalt an Holztheilchen vor der anderen auszeichnet. Das Harz ist röthlichbraun, durchsichtig, doch meist mit einem grünlichen Staube, durch Einfluss der Luft und des Lichtes hervorgebracht bedeckt. Gerieben entwickelt es einen vanilleähnlichen Geruch, schmeckt bitter kratzend und hat ein spec. Gewicht von 1,205—1,228.

Seine häufige Verwendung als Heilmittel, so wie seine interessanten Eigenschaften, von denen die Bläuung durch schwache Oxydationsmittel und der schöne Geruch vorzüglich zu nennen sind, veranlasste viele Chemiker zu Untersuchungen, von welchen ich hier einen kurzen Abriss gebe.

Literatur. Brande[1]), Buchner[2]), Unverdorben[3]), Jahn[4]), Landerer[5]), Johnston und Trommsdorff[6]), beschäftigten sich zuerst mit dem Gegenstande. Ihre Ver-

*) Vom Verfasser im Separatabdruck eingesandt.

1) Ergänzungsheft zu Buchner's Repertorium p. 183. 2) Buchner's Repert. 3, 281 und 75, 371. 3) Poggendorff's Annalen 7, 316. 4) Archiv der Pharmacie I. Reihe 33, p. 269—277 und II. Reihe 23. 5) Repertorium f. d. Pharm. 52, 94. 6) Trommsdorff's neues Journal Band 21, St. 1, S. 10.

Digitized by Google

fahrungsweisen beruhten auf dem Verhalten des Harzes gegen die Lösungsmittel: Wasser, Alkohol, Aether und wässeriges Ammoniak, und als Resultate gingen hervor: erstens, dass man es mit einem Gemenge mehrerer Substanzen zu thun gehabt hatte, zweitens, dass dieselben theils mehr, theils weniger den Charakter der Säuren tragen, und dass endlich drittens die Stoffe in der Guajakrinde zum Theil andere sind als im Harze. Man nahm also an als die Bestandtheile: drei verschiedene Harze (Unverdorben, Jahn), ferner noch Benzoësäure, und ein aromatisches Princip (Jahn); und procentisch (nach Buchner)

Harz	=	80,0
Rinde	=	16,5
Gummi	=	1,5
In Wasser löslicher Extractivstoff	=	2,0
		100,00

Aus einer alkoholischen Tinctur der Guajakrinde erhielt Landerer zufällig einen krystallisirten Körper, den er für den Träger jener bekannten blauen Färbung, die durch Oxydation entsteht, hielt. Dieser Stoff war in nur geringer Menge gebildet, wurde nie wieder gesehen, und muss es unentschieden bleiben, ob er mit dem von Trommsdorff beschriebenen Guajacin identisch ist, bis eine neue Untersuchung der Rinde Aufklärung giebt.

Im Jahre 1841 wies Thierry[1]) nach, dass nicht Benzoësäure, sondern eine eigene von ihm Guajacylsäure genannte Säure im Guajakharz enthalten ist, welche sich namentlich durch leichtere Löslichkeit in Wasser von der sonst sehr ähnlichen Benzoë- und Zimmtsäure unterscheidet. Auch fand derselbe Chemiker, dass dieser Körper sich nicht nach der von Righini (*Journal de Chimie médicale 1836*) mitgetheilten Methode, nämlich mit Anwendung von Magnesia als bindende Base, erhalten lasse,

1) Journal de Pharmacie et des sciences accessoires 1841, p. 381; Journ. f. prakt. Chemie 1841. Bd. 24, S. 333.

Digitized by Google

somit er die Autorschaft in Anspruch nehmen müsse, und nicht Righini[1]).

Darauf nahmen Pelletier und Deville diese Arbeiten auf, stellten ein reines Harz von der Zusammensetzung:

C	71,00
H	7,03
O	21,97
	100

welches sie Guajacine nannten, durch Behandlung einer alkoholischen Guajakharzlösung mit einer eben solchen von essigsaurem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff dar, erwähnten einen gelben Farbstoff, und 10 Proc. einer in Ammoniak unlöslichen Substanz als Bestandtheile des Guajakharzes. Dieselben Chemiker analysirten die Guajacylsäure Thierry's, fanden ihre Zusammensetzung =

$$C^{12} H^{8} O^{6},$$

dass sie einbasisch sei und, mit starken Basen bei Abschluss der Luft erhitzt, in Kohlensäure und ein sauerstoffhaltiges indifferentes, farbloses, angenehm nach bittern Mandeln riechendes Oel, vom spec. Gewicht 0,874 und der Zusammensetzung:

$$C^{10} H^{8} O^{2}$$

zerlegt werde, welches sie Guajacen nannten.

Die von Sobrero[2]) 1843 über die Producte der trocknen Destillation des Guajakharzes veröffentlichten Versuche veranlassten Pelletier und Deville[3]) controlirende Arbeiten in dieser Richtung zu unternehmen, welche mit denen von Völkel[4]) 1854 und Ebermeyer[5]) über denselben Gegenstand geschriebenen Sachen ein so voluminöses Material sind, dass ich hier nicht näher darauf eingehen will.

Eine grosse Anzahl von Versuchen wurde von

1) Compt. rend. 17, 1143 u. Journ. d. Pharm. Sér. 3. T. 6. p. 118, so wie Journal f. praktische Chemie 1844. Bd. 33, p. 316—318 und vorige Note. 2) Journal de Pharm. 1843. 4. p. 381. 3) Journal de Pharmacie 1844. 6. p. 116. 4) Annalen d. Chemie u. Pharm. 1854. p. 345. 5) Journal für praktische Chemie Bd. 62, p. 291—295.

Digitized by Google

Schacht[1]), Schönbein[2]) und van den Broek[3]) über die blaue Färbung des Guajakharzes durch schwache Oxydationsmittel angestellt, die jedoch das Wesen der Erscheinung keineswegs aufklärten.

Hlasiwetz[4]) machte in der neuesten Zeit (1859—60) die Erfahrung, dass ein Theil des Guajakharzes mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen eingeht, und es gelang ihm durch Benutzung dieses Umstandes, die reine, krystallisirte Guajakharzsäure so wie einige ihrer Verbindungen, Substitutions- und Zersetzungsproducte darzustellen und zu studiren.

Trotz der regen Bearbeitung des Thema's blieben noch viele Lücken, so dass ich hoffen konnte mit Ausdauer manche derselben zu beseitigen; und somit gehe ich nun, nachdem ich diesen Ueberblick der Literatur vorangeschickt habe, zur Beschreibung meiner Arbeiten über. Wo es nothwendig erscheint, werde ich beiläufig oder am Ende die Uebereinstimmungen und Widersprüche hervorheben.

Voruntersuchungen. Einige Voruntersuchungen bezweckten namentlich, den Gehalt an fixen Bestandtheilen festzustellen und zu erfahren, wie das flüchtige, nach Vanille riechende Oel abzuscheiden sei. Sechs, von verschiedenen Orten entnommene Proben Harz zeigten 0,163 — 0,780 Procent fixe Bestandtheile, welche der Hauptsache nach aus Kalk mit Spuren von Eisenoxyd, Kali und Thonerde bestanden; ausserdem enthielten alle Sorten wenig Stickstoff, im Mittel 0,5 Procent und ihre Auflösung in Alkohol röthete blaues Lackmuspapier schwach. Durch Destillation, sowohl mit Wasser, salzhaltigem Wasser, als auch Alkohol, liess sich der Riechstoff nicht gewinnen.

Wasser, welches mit gepulvertem Harze gekocht wurde, färbte sich gelb und hatte einen bitterlich kratzenden Ge-

1) Archiv der Pharmacie II. Reihe, Bd. 35. S. 3. 2) Poggend. Ann. Bd. 73. 4. 480 u. Bd. 75. 3. 351—357. 3) Scheikundige Onderzoekingen 5. Deel, 6. Stuck. p. 226—256. 4) Ann. d. Chemie und Pharmacie (112, p. 183) und (119, p. 266).

Digitized by Google

schmack angenommen; es reagirte schwach sauer und verhielt sich ganz ebenso, wie der wässerige Rückstand, den man erhält, wenn man eine Auflösung des Harzes in 50procentigem Weingeist durch Destillation von diesem befreit, oder eine solche in 90procentigem in Wasser giesst.

Guajacylsäure. Aus den eben erwähnten Flüssigkeiten suchte ich nach Thierry's Angabe die Guajacylsäure darzustellen. Man sättigt dieselben mit Aetzbaryt, filtrirt, und zersetzt das Filtrat genau durch verdünnte Schwefelsäure; vom gebildeten schwefelsauren Baryt wird abfiltrirt, die klare Lösung der mit Harz verunreinigten Guajacylsäure verdunstet, der braune Rückstand mit Aether digerirt und das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende in kleinen Portionen sublimirt.

Auf diese Weise erhielt ich aus 4 Pfund Guajakharz ungefähr 1 Decigramm der sublimirten Säure, womit sich nichts beginnen liess. Den guajacylsauren Baryt in Krystallen zu erhalten, gelang auch nicht, da der gelbe Farbstoff zu hinderlich war. Wendet man statt des Baryts Blei an, so kann man dann auch durch Schwefelwasserstoff das Bleisalz zersetzen und so die Säure erhalten, indem man sie durch Sublimation noch reinigt. Um die Guajakharzsäure darzustellen, wird nach Hlasiwetz Guajakharzpulver mit Kalkmilch ausgekocht, wobei diese sich safrangelb färbt. Durch Uebersättigen mit Essigsäure oder andern verdünnten Säuren, wird diese Flüssigkeit fast farblos und wenig Harz scheidet sich flockig ab; durch Kohlensäure geschieht dies auch, filtrirt man aber darauf und dampft langsam ab, um etwa den guajacylsauren Kalk so zu gewinnen, so hindert hier wieder ebenfalls Harz und Farbstoff denselben zu krystallisiren.

Gelber Farbstoff. Da die Guajacylsäure in sehr geringer Menge vorhanden war, wollte ich durch eine Behandlung mit Bleiessig wenigstens versuchen, den Farbstoff in beträchtlicher Menge zu gewinnen, dampfte zu dem Ende die ursprüngliche, gelb gefärbte Kalkmilch bis auf ein Minimum ein, wodurch fast sämmtlicher Kalk als

Digitized by Google

kohlensaurer abgeschieden wurde, filtrirte ab und wusch den Kalkniederschlag vollständig mit Wasser aus, übersättigte das Filtrat durch Essigsäure, filtrirte wieder und liess es während der Ferien 14 Tage stehen. Bei meiner Rückkehr fand ich, dass sich in der Flüssigkeit kleine, blassbräunliche tafelförmige Krystalle gebildet hatten, deren geringe Menge sich wenig vergrösserte, obgleich ihnen noch eine Woche dazu Zeit gelassen wurde. Sie wurden also auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, und waren dann im hohen Grade mit dem angenehmen Vanillegeruch behaftet.

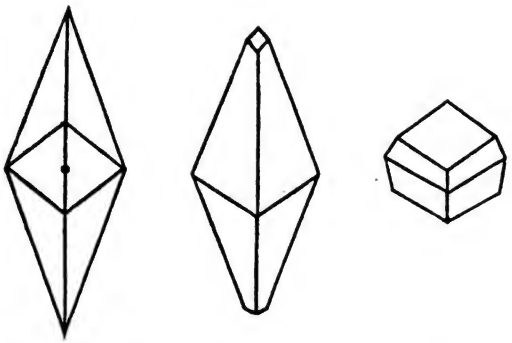
Die Mutterlauge fällte ich durch basisch essigsaures Bleioxyd aus, zersetzte den ausgeschiedenen gelben Niederschlag durch Schwefelwasserstoff; dann dampfte ich die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, zerrieb den braunen Rückstand mit Sand und Wasser, kochte aus und dampfte das Filtrat wieder ein. Dies wiederholte ich mehrere Male, bis ich endlich einen rein gelben, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, schwach sauer reagirenden Rückstand behielt. Derselbe ist ein Gemenge von Guajacylsäure und Farbstoff, aus dem sich nach meiner Erfahrung durch Kochen mit in Wasser fein vertheiltem Blei- oder Zinkoxyde die erstere wegnehmen lässt, doch wird die Ausbeute durch diese vielen Manipulationen für beide Körper auf ein Minimum herabgedrückt.

Die erwähnten Krystallchen konnten nun entweder die Guajacylsäure, oder das Chromogen, oder endlich ein anderer, indifferenter Körper sein. Sie lösten sich sehr schwer, mit Zurücklassung der bräunlichen harzigen Verunreinigung in vielem Wasser, leichter in Alkohol und Aether und krystallisirten am deutlichsten aus der alkoholischen Auflösung durch freiwillige Verdunstung.

Sie stellen dann, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, sehr kleine blassgelbe quadratische Octaëder dar, an denen die Endecken mehr oder weniger abgestumpft sind, so dass sie unter dem Mikroskope zuweilen

Digitized by Google

wie quadratische Tafeln erscheinen. Leider waren sie zu klein, um das Messen der Winkel mittelst des Reflexionsgoniometers zu gestatten, und ich muss mich darauf beschränken, die Formen, wie ich sie unter dem Mikroskope gesehen habe, hier so gut es gehen will, wiederzugeben.



Mit meinem geringen Vorrath an reiner Substanz zog ich es vor, statt Elementaranalysen lieber eine Reihe von Versuchen anzustellen, welche Aufklärung darüber geben könnten, zu welcher Gruppe von organischen Körpern dieselbe zu zählen sei. Es sind folgende:

Die blassgelblichen Krystalle von eben beschriebener Form sind geruchlos, von rein bitterem Geschmack, hart, und zwar so, dass sie zwischen den Zähnen knirschen.

Auf Platinblech schmelzen sie über der Flamme zu einer durchsichtigen, blassgrünlichgelblichen Masse, indem Wasser fortgeht, zersetzen sich dann unter Entwickelung stechender Dämpfe, und verbrennen endlich ohne Rückstand mit wenig Leuchten. In einer, an einem Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, bildet sich bei höherer Temperatur ein braunes öliges Desstillationsproduct, während gar nichts von dem Körper unzersetzt sublimirt.

In Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff

Digitized by Google

löst er sich ziemlich leicht, sehr schwer hingegen in Wasser, Benzin, Chloroform und Terpentinöl. Diese Lösungen reagiren vollkommen neutral, und die gesättigte wässerige bringt, in einem 24 Centimeter langen Rohre eingeschlossen, nicht die geringste Drehung der Polarisationsebene hervor.

Erhitzt man eine Mischung der Substanz mit Natronkalk, so entwickelt sich Ammoniak, so dass die Anwesenheit von Stickstoff unzweifelhaft ist; erwärmt man aber in einem Reagirglase ein wenig von dem Körper mit Kalilauge auf dem Wasserbade längere Zeit, so wird ein hineingeklemmtes Streifchen rothen Lackmuspapiers nicht gebläut, woraus man schliessen muss, dass der Stickstoff nicht in der Verbindung als Ammoniak enthalten ist. — Von wässerigem Kali, Natron, Ammoniak, Baryt, Kalk, Strontian wird sie mit tiefgelber Farbe gelöst, welche bei Zusatz einer Säure, selbst Essigsäure, sogleich verschwindet. Diese Verbindungen sind, wie es scheint, sehr lose, denn auch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft, so wie Verdunstung des Ammoniaks, lässt den Körper wieder in seine Form als kleine Octaëder sich ausscheiden.

Schwache Säuren, wie Essigsäure, verdünnte Mineralsäuren, selbst concentrirte Chlorwasserstoffsäure verändern ihn nicht, und selbst bei längerem Kochen wird nur die Auflösung eines Minimums, aber keine Spaltung erzielt.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine sehr charakteristische Reaction; sie löst ihn nämlich leicht zu einer prachtvoll azurblauen Flüssigkeit auf, welche in dem Maasse als Feuchtigkeit aus der Luft absorbirt wird, nach und nach durch die zwischenliegenden grünen Nüancen in Gelb übergeht. Erwärmt man gelinde, so restituirt sich die blaue Farbe wieder, und dies lässt sich wohl dreimal wiederholen, bis endlich doch theilweise Verkohlung eintritt. Setzt man gleich viel Wasser hinzu, so kommt eine prächtige violette Färbung vor, die aber rasch vorübergeht, indem Farblosigkeit eintritt.

Digitized by Google

Rauchende Salpetersäure löst den Körper ebenfalls, aber mit schön orangegelber Farbe auf; wird noch concentrirte Schwefelsäure hinzugethan, so tritt Roth ein. Mit Wasser lassen sich diese Auflösungen klar mischen.

Chlor, Brom und Jod bringen ähnliche orange Reactionen hervor, wie Salpetersäure.

Wässerige Auflösungen dieser Substanz werden gar nicht getrübt durch: Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Ferrocyankalium, essigsaures und schwefelsaures Kupferoxyd, aber fügt man zu letzterem Reagens noch Ammoniak, so entsteht die bekannte azurblaue Farbe, welche alle Kupfersalze zeigen, doch bald wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen schmutzig-grünen Niederschlag getrübt und bei dem Erhitzen fällt Kupferoxyd nieder. Hingegen bei essigsaurem Kupferoxyd wird die grüne Mischung nur tiefer grün durch Ammoniak und bleibt selbst nach dem Erhitzen klar.

Neutrales essigsaures Bleioxyd bringt eine schwache weissliche Fällung hervor, basisches aber einen dicken gelben Niederschlag, und beide lösen sich sowohl in überschüssiger verdünnter Essigsäure, als auch in Kali leicht auf.

Aus allen diesen Versuchen lässt sich mit ziemlicher Bestimmtheit folgern, dass ich es mit dem von Pelletier beiläufig angeführten gelben Farbstoffe zu thun gehabt habe. Das Verhalten des Körpers wie eine schwache Säure, seine vielen farbigen Reactionen, seine optische Inactivität, sprechen dafür, dass er zu den stickstoffhaltigen Chromogenen zu stellen ist. Dass er ein im Harz bereits vorhandener und nicht erst durch die Behandlung mit Kalk gebildeter Stoff ist, geht daraus hervor, dass die ursprünglichen wässerigen Auszüge des Harzes das charakteristische Gelb- und Farbloswerden durch Basen und Säuren sehr deutlich zeigen. Seine Darstellung wird immer am einfachsten so gelingen, wie es mir der Zufall brachte, nämlich durch Behandlung des Harzpulvers mit Kalkmilch, Abdampfen, Wiederaufnehmen mit Wasser, Uebersättigen mit Essigsäure und langes Ruhen dieser

Digitized by Google

Flüssigkeit. Die Anwesenheit des essigsauren Kalkes scheint das Krystallisiren zu befördern, Luft und höhere Temperatur aber den Körper zu einer harzartigen Substanz zu oxydiren.

Leider fiel seine Auffindung in die letzten Wochen meiner Arbeitszeit, so dass ich die für Stickstoffbestimmungen und Elementaranalysen nothwendigen Mengen nicht mehr beschaffen konnte. Aus 3 Pfund Harz hatte ich ungefähr 3 Decigramm erhalten. —

Ich gehe nun weiter zur Betrachtung der Guajakharzsäure von Hlasiwetz.

Guajakharzsäure. Bei ihrer Darstellung befolgte ich genau die von Hlasiwetz angebenen Methoden, welche kurz folgende sind:

Erste Methode: Man bringt eine alkoholische concentrirte klare Auflösung des Harzes mit einer solchen von Kali oder Natron zusammen, die ein Drittel vom Gewicht des Harzes an trocknem Kali enthält. Der nach einiger Zeit entstandene undeutlich krystallinische Bodensatz wird abgepresst, mit Alkohol gewaschen, wieder abgepresst, mit kalihaltigem Wasser ausgewaschen, bis er weiss ist, dann durch Erwärmen in solchem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Dann wird er wieder gelöst und durch Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure die noch etwas verunreinigte Guajakharzsäure abgeschieden, welche dann durch Krystallisiren aus concentrirter Essigsäure vollständig gereinigt wird.

Bei der zweiten Methode wird das Harz gepulvert, mit Kalkmilch, die halb so viel Kalk enthält als Harz angewendet ist, 2 Stunden gekocht, das durch Filtriren von dem meisten Farbstoff getrennte Gemenge getrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen. Die grüngefärbte Tinctur, welche man so erhält, wird dann weiter ganz nach der ersten Methode verarbeitet.

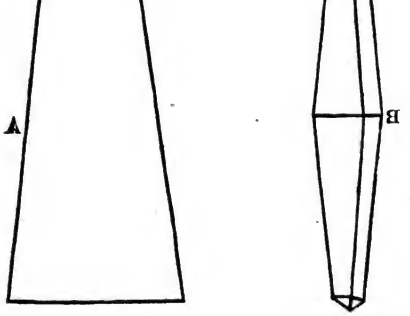
Durch diese Reinigungsprocesse erleidet man grossen Verlust, so dass die Ausbeute an reiner Säure sehr ge-

Digitized by Google

ring wird. Ihre Eigenschaften, so weit sie von Hlasiwetz beschrieben sind, fand ich ebenso durch meine Versuche. Als solche sind anzuführen, namentlich als Zeichen ihrer Reinheit:

Dass sie an der Luft aufbewahrt, nicht grünlich wird, ferner, dass ihre Lösung in Alkohol durch Eisenchlorid nur grünlich, durch Chlorwasser gar nicht gefärbt wird, und dass endlich rauchende Salpetersäure in einer durch Wasser milchig gemachten alkoholischen Lösung gar keine Bläuung hervorruft. Concentrirte Schwefelsäure löst die Guajakharzsäure mit schön purpurrother Farbe auf, und bei dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein weisses Substitutionsproduct ab. Ueber die Form der Krystalle, das optische Verhalten und die Löslichkeitsverhältnisse hat Hlasiwetz nur wenig angegeben, und ich suchte daher einige dahin gehörige Fragen zu beantworten.

Die aus der Auflösung in Essigsäure in concentrischen Gruppen angeschossenen Nadeln sind zu klein, um Winkelmessungen zu erlauben. Unter dem Mikroskope nahm ich beistehende Form wahr, welche wahrscheinlich einer Combination des rhombischen Systems angehört A.



Digitized by Google

Die betreffende Combination bestände aus einer rhombischen Pyramide, an deren Endecken durch eine stumpfere Pyramide eine Zuspitzung hervorgebracht wäre B (ähnlich wie bei Schwefel).

Der polarisirte Lichtstrahl wird von der Guajakharzsäure nach Links gedreht. Die Beobachtung geschah mit einem Mitscherlich'schen Polarisationsapparate. Die Lösung in Alkohol enthielt 11 Proc. Guajakharzsäure bei 15^0, die Länge der Flüssigkeitssäule = 23 Centimeter, das spec. Gewicht der Lösung = 0,82, die beobachtete Ablenkung nach Links = $2{,}75^0$, also ist

$$a = \frac{2{,}75}{0{,}11.\ 2{,}3.\ 0{,}82} = 13{,}25$$

das Moleculartrotationsvermögen der Substanz.

1,85 Th. Alkohol von 90,2 Proc. lösen bei 15^0 1 Th. der Säure, für Aether gilt dasselbe Verhältniss; ferner nehmen Benzin, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure dieselbe leicht auf, während sie in Wasser vollkommen unlöslich ist.

Meine Elementaranalysen ergaben Folgendes:

Die krystallisirte, bei 30^0 getrocknete Substanz verlor durch das Schmelzen, im Mittel von 3 Versuchen, 6,73 Proc. Wasser, ferner:

1) 0,179 Grm. gaben, bei 100^0 getrocknet, 0,473 Grm. Kohlensäure und 0,141 Grm. Wasser.
2) 0,169 Grm. gaben 0,444 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.
3) 0,19 Grm. gaben 0,502 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

	I.		II.		III.		berechnet	
C =	72,06 =	12,01	71,60 =	11,93	72,13 =	12,02	40 = 240 =	72,72
H =	8,71 =	8,71	7,87 =	7,87	7,98 =	7,98	26 = 26 =	7,87
O =	19,23 =	2,40	20,53 =	2,56	19,89 =	2,48	8 = 64 =	19,39
	100		100		100		330	100.

Hiernach ergaben meine Analysen auch die empirische Formel:

$$C^{40}H^{26}O^8,$$

Digitized by Google

welche Hlasiwetz aufstellte. Die krystallisirte Säure verlor bei dem Schmelzen 6,73 Proc. Krystallwasser, welches sich einem Aeq. nähert, denn dieses würde nach der Rechnung 5,17 Proc. ausmachen, krystallisirt also:

$$C^{40}H^{26}O^{8} + HO.$$

Da so viele Analysen der neutralen und sauren Alkalisalze schon vorlagen, so habe ich nur eine Bleiverbindung dargestellt und analysirt.

Guajakharzsaures Bleioxyd. In eine kochende, in einem Kolben befindliche alkoholische Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd wurde eben solche der Harzsäure hineinfiltrirt, so dass Bleiessig im Ueberschusse blieb; dann wurde das Gemisch, woraus sich ein weisser Niederschlag abschied, von der Luft abgeschlossen, eine Stunde im Dampfapparate erwärmt, und endlich durch Decantiren mit kochendem Alkohol und später Wasser, vom Bleiessig befreiet. Den Verschluss des Kolbens erreichte ich mit einem Kork, durch dessen Bohrung ein Stück einer Glasröhre ragte, welche durch ein ganz kurzes, seitlich etwas aufgeschlitztes und am Ende mit einem Glasstabe verstopftes Kautschukrohr verschlossen war. Auf diese Weise konnten wohl die Dämpfe hinaus-, aber keine atmosphärische Luft hineindringen.

Der möglichst rasch getrocknete weisse Niederschlag, dessen Gewicht bei 100° constant blieb, erlitt auch nach längerem Trocknen bei 130° keine Abnahme. Da die Bestandtheile des Guajakharzes durch höhere Temperatur der Oxydation natürlich noch zugänglicher werden, als sie es schon sind, erhitzte ich nicht weiter, zumal da die basischen Salze meist bei 130° ihr Wasser verlieren.

1) 0,17 Grm., bei 130° getrocknet, gaben:
   Blei = 0,012 Grm.
   Bleioxyd = 0,092 „
   } woraus sich 55,97 Proc. Blei berechnen.
2) 0,178 Grm. gaben:
   Blei = 0,005
   Bleioxyd = 0,102
   } macht 55,62 Proc. Blei.

Digitized by Google

Das unzureichende Material gestattete nicht, noch die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs auszuführen, so dass noch diese Versuche wünschenswerth sind; eben so die Erzeugung eines Aethers, die durch Behandlung einer alkoholischen Auflösung der Harzsäure mit trocknem salzsauren Gas nicht gelingt, vielleicht aber durch Erhitzen dieses Bleisalzes in verschlossenen Glasröhren mit Jodäthyl sich erreichen lässt.

Nach Hlasiwetz' Arbeiten ist die Guajakharzsäure zweibasisch, und zu schreiben;

$$2\,HO,\ C^{40}\,H^{24}\,O^{6}$$

doch wird es in Frage gestellt, ob sie nicht lieber

$$4\,HO,\ C^{40}\,H^{22}\,O^{4}$$

anzunehmen ist, da ein Bleisalz nach der Formel:

$$4\,PbO,\ C^{40}\,H^{22}\,O^{4}$$

55,95 Procent Blei enthalten muss.

Dass die Bleiverbindung bei 130° noch kein Wasser verliert, lässt annehmen, dass es eine neutrale ist. Durch Oxydation der Guajakharzsäure mittelst Salpetersäure erhält man keine Oxalsäure, welcher Umstand die Annahme eines sauerstofffreien Radicals

$$\overline{(C^{40}\,H^{22})}''''$$

befürworten würde. Die Arbeiten von Herrn Prof. Heintz so wie des Herrn Dr. Krug unter des Ersteren Leitung haben gezeigt, dass oft die Bleiverbindungen für die Feststellung der Basicität der nichtflüchtigen organischen Säuren entscheidend sind.

Braune Mutterlauge, von der Gewinnung der guajakharzsauren Alkalien. Dieselbe ist noch stark alkalisch und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol klar. Ich liess dieselbe in einem Trockenraume bei ca. 30° etwas verdunsten, so dass sie die Consistenz einer recht dicken Melasse annahm, behandelte sie dann mit absolutem Alkohol und erhielt dadurch noch eine ge-

Digitized by Google

ringe Abscheidung von guajakharzsaurem Kali und eine klare braune Flüssigkeit. Von letzterer durfte ich annehmen, dass sie entweder ganz oder fast frei von Guajakharzsäure sei, da in absolutem Alkohol das Kalisalz derselben äusserst schwer löslich ist. In dieselbe leitete ich getrocknete Kohlensäure so lange ein, bis nichts mehr absorbirt wurde, wodurch sich das Kali fast ganz als kohlensaures oder doppelt-kohlensaures abschied. Die von demselben getrennte Flüssigkeit dunstete ich im Dampfbade unter Zusatz von Wasser und ein wenig Chlorwasserstoffsäure ab, bis der Alkohol verjagt war und das Harz sich ausgeschieden hatte, welches dann durch Waschen mit warmem Wasser vom anhängenden wenigen Chlorkalium befreit wurde und nach dem Erkalten eine spröde braune Masse darstellte. Diese war zum grössten Theil in Aether löslich, während ein hellbrauner Körper zurückblieb; ich benutzte diese Eigenschaft, um so die Harze zu trennen. Das in Aether unlösliche werde ich weiter unten betrachten.

Die ätherische Tinctur versetzte ich mit etwas Kalilauge, welche sofort das gelöste Harz aufnahm, während der farblose Aether über derselben stand; diesen goss ich ab, verdünnte die Kaliharzlösung mit Wasser und fällte dieselbe mit essigsaurem Bleioxyd in 3 Portionen. Die grünlichgrauen Niederschläge wurden ausgewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das entstandene Gemenge von Harz mit Schwefelblei wurde getrocknet und mit Alkohol ausgezogen.

Durch die verschiedenen Manipulationen mussten sicher etwa vorhandenes Gummi oder Guajacylsäure aus diesem Harze entfernt sein und die drei alkoholischen Lösungen enthielten eine in Aether lösliche Harzsäure mit Farbstoff verunreinigt. Durch frisch geglühte Thierkohle liessen sie sich nicht entfärben und wurden an der Luft vorübergehend blaugrün. Für die weitere Erörterung will ich sie mit A. bezeichnen.

Digitized by Google

Bleiessig brachte in der Flüssigkeit, welche von den durch Bleizucker erhaltenen Niederschlägen abgelaufen war, eine kleine Menge eines gelben Niederschlages hervor, der sich als eine Verbindung des gelben Farbstoffes mit Bleioxyd erwies.

Es gelingt nicht mit Hülfe von doppelt- oder einfachkohlensauren Alkalien eine schärfere Scheidung der Bestandtheile dieses Harzgemenges zu bewirken, als dies mit Aether geschehen ist. Hat man eine Lösung des Gemenges in Ammoniak und leitet Kohlensäure hindurch, so findet bald eine Ausscheidung von Harz statt, aber von Gemengen, indem die ersten Portionen aus viel von der in Aether löslichen mit wenig von der andern, die letzten aus wenig der löslichen und viel der anderen Substanz bestehen.

Wird Guajakharz gepulvert und mit Kalkmilch gekocht, so wird ein grosser Theil des Farbstoffes ausgezogen, die Guajakharzsäure kann dann noch unrein aus dem getrockneten Gemenge durch Alkohol ausgezogen werden, und die beiden anderen harzigen Körper bleiben an Kalk gebunden zurück. Einen solchen, von Guajakharzsäure vollständig befreiten kalkhaltigen Rückstand löste ich in Alkohol und Salzsäure auf, filtrirte in vieles Wasser und wusch das ausgeschiedene Harz aus. Dann wurde es derselben Behandlung mit Aether, Bleizucker und Schwefelwasserstoff unterworfen, die oben beschrieben ist, und die drei Harzlösungen, die ich erhielt, seien mit B. benannt.

B. hatte ganz dasselbe Ansehen und Verhalten wie A. und beiden suchte ich auf verschiedene Weise die reine Harzsäure zu entnehmen, und zwar

1) Durch partielle Fällung mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und Zersetung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff.
2) Durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle.
3) Durch Lösen des abgeschiedenen Harzes in Kali, Abscheiden durch eingeleitete Kohlensäure und Auswaschen mit Wasser.

Digitized by Google

4) Endlich durch Krystallisiren aus Lösungen in Aether, Alkohol und Essigsäure, so wie mit Hülfe der Dialyse nach Graham.

Trotzdem gelang es nicht vollständig, den Farbstoff fortzuschaffen, auch krystallisirte die Substanz nicht, welche ich nun der Kürze wegen Guajakonsäure nennen will.

Guajakonsäure. Sie stellt im feinvertheilten Zustande ein weissliches geruch- und geschmackloses Pulver dar, während sie im dichten aus hellbräunlichen spröden Stücken von muscheligem Bruch besteht. Sie schmilzt bei 95—100° zu einer hellbräunlichen durchsichtigen Masse, welche bei dem Erkalten im Platinschiffchen ein lebhaftes knisterndes Geräusch, als Folge der ungleichen Zusammenziehung hervorbringt. Ob der Schmelzpunct nach einmaligem Schmelzen höher gerückt ist, kann man deshalb nicht entscheiden, weil die Substanz auch nach dem Erkalten durchsichtig bleibt. Bei stärkerem Erhitzen in einem Glasrohr erzeugen sich die oft schon erwähnten öligen Destillationsproducte; hat die Luft Zutritt, so verbrennt die Substanz mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Essigsäure lösen die Guajakonsäure sehr leicht, während sie in Wasser, Benzin und Schwefelkohlenstoff ganz, resp. fast ganz unlöslich ist. Die Lösungen in indifferenten Medien röthen blaues Lackmuspapier nicht.

Die Guajakonsäure ist eine linksdrehende Substanz und ihr specifisches Drehungsvermögen beträgt 32,33.

Die alkoholische Lösung enthielt 0,98 Procent, die Länge der Säule war = 24,7 Centimeter. Das specifische Gewicht der Lösung bei 15° = 0,83. Die beobachtete Ablenkung = 6,5° Links, also

$$a = \frac{6{,}5}{0{,}098 . 2{,}47 . 0{,}83} = 32{,}33.$$

Aus kohlensauren Alkalien wird von der schmelzenden Säure die Kohlensäure ausgetrieben, die entstandenen

Digitized by Google

Verbindungen sind unkrystallisirbar und in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber in diesen Lösungen durch Kohlensäure wieder zersetzt.

Von essigsaurem Calcium-, Baryum-, Strontium- und Bleioxyd, so wie basischessigsaurem Bleioxyd werden aus der alkoholischen Lösung der Säure helle Niederschläge gefällt, die in den Fällungsmitteln etwas löslich sind. Essigsaures Kupferoxyd wird nicht getrübt, salpetersaures Silberoxyd aber sogleich unter Bildung eines Metallspiegels reducirt.

Von Chlor, Brom, Jod, den Chloriden von Eisen, Gold und Platin, von übermangansaurem Kali und von Manganhyperoxyd wird die Lösung der Säure vorübergehend gebläuet.

Rauchende Salpetersäure löst sie mit tief orangegelber Farbe auf und mischt sich dann klar mit Wasser; kocht man einige Zeit damit, so bildet sich Oxalsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Guajakonsäure mit prachtvoll kirschrother Farbe auf, und bei dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein flockiger violetter Niederschlag ab, welcher Schwefel enthält. Durch den verunreinigenden gelben Farbstoff enthält die Säure auch etwas weniges Stickstoff, nämlich 0,8 Procent. Die Bestimmung desselben wurde nach der Methode von Will und Varrentrapp aus dem Bleisalze gemacht, weil sich die freie Säure mit dem Natronkalk nur höchst unvollkommen mischen lässt.

1) 0,342 Grm. Bleisalz, bei 130° getrocknet, gaben: 0,013 Grm. Platin, entsprechend 0,53 Procent Stickstoff, für die freie Säure berechnet = 0,79 Procent.
2) 0,487 Grm. gaben = 0,019 Grm. Platin = 0,55 Procent Stickstoff, respective = 0,82 Procent in der Säure.

Diese Verunreinigung mit dem Chromogene erschien mir doch nicht so bedeutend, um weitere Analysen unnütz zu machen, welche doch einigermaassen einen Anhalt geben können, bis es später gelungen sein wird, die Säuren vielleicht krystallisirt und chemisch rein zu erhalten.

Digitized by Google

Der Stickstoff gebot natürlich, dass ich mich bei den Verbrennungen vor Eile hütete. Ich führte sie alle mittelst Gas, Sauerstoffstrom und dem modificirten Apparate nach Mulder aus*).

Letzterer, welcher statt des Liebig'schen Kugelapparates zum Auffangen der Kohlensäure Uförmig gebogene, mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllte Glasröhren trägt, bietet die Vortheile, dass einestheils der Druck ein sehr unbedeutender ist, wodurch etwaige kleine Undichtheiten nicht zu grossen Fehlern erwachsen, so wie andererseits, dass ein zu eiliger Gang der Analyse durch Färbung der Schwefelsäure, welche man zur Regulirung der Geschwindigkeit in einem Uförmigen Rohre einschaltet, sofort angezeigt wird. Die zu den nachstehenden Analysen verwendete Guajakonsäure wurde bei 100° getrocknet und war nach verschiedenen Methoden gereinigt.

1) 0,179 Grm. gaben 0,451 Grm. Kohlensäure und 0,110 Grm. Wasser.
2) 0,232 Grm. gaben 0,464 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser.
3) 0,358 Grm. gaben 0,908 Grm. Kohlensäure und 0,197 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	berechnet
C	= 68,71 = 11,45	68,96 = 11,49	69,16 = 11,52	38 = 228 = 69,51
H	= 6,81 = 6,81	6.70 = 6,70	6,08 = 6.08	20 = 20 = 6.09
O	= 24,48 = 3,06	24,34 = 3,04	24,76 = 3,09	10 = 80 = 24,39
	100	100	100	328. 100

woraus sich die empirische Formel:

$$C^{38} H^{20} O^{10}$$

ergiebt.

Die Bleisalze waren für die Analyse am besten geeignet; ich stellte solche mit neutralem wie basisch-essigsaurem Bleioxyde dar.

Guajakonsaures Bleioxyd. Eine alkoholische Lösung der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer

*) Zeitschrift für analytische Chemie von Dr. Remig. Fresenius 1. Heft. 1862.

Digitized by Google

solchen von essigsaurem Bleioxyde vermischt, so dass erstere in die letztere gegossen wurde. Die über dem graulichweissen Niederschlage stehende Flüssigkeit enthielt überschüssigen Bleizucker und reagirte sauer. Das Salz wurde dann mit Alkohol und endlich mit Wasser vollkommen ausgewaschen und rasch getrocknet. Es hatte dann eine graugrünliche Farbe, nahm, nachdem es bei 100° ein constantes Gewicht gezeigt hatte, auch nach längerem Erhitzen bei 130° nicht ab und hatte folgende Zusammensetzung:

1) 0,345 Grm. bei 130° getrocknet gaben nach sehr vorsichtigem Glühen in einem bedeckten Tiegel
   Bleioxyd = 0,123 Grm.
   Blei = 0,015 „
   } woraus sich 37,39 Proc. Blei berechnen.

2) 0,397 Grm. gaben:
   Bleioxyd = 0,136 Grm.
   Blei = 0,021 „
   } = 36,94 Proc. Blei,

wovon das Mittel = 37,16 Procent Blei ist.

Ferner:

1) 0,367 Grm. gaben 0,567 Grm. Kohlensäure und 0,120 Grm. Wasser.

2) 0,328 Grm. gaben 0,507 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

	I.		II.		berechnet	
C	= 42,23	= 7,03	42,19 =	7,03	38 = 228	= 41,37
H	= 3,63	= 3,63	3,48 =	3,48	20 = 20	= 3,63
O	= 16,98	= 2,12	17,17 =	2,14	12 = 96	= 17,42
Pb	= 37,16	= 0,35	37,16 =	0,35	2 = 207	= 37,58
	100		100		551	100.

Wie ich schon weiter oben angeführt habe, sind die Blei-, Kalk- und Barytverbindungen etwas in dem überschüssigen Fällungsmittel löslich, und man kann sie dann durch Vermischen dieser Flüssigkeiten mit viel Wasser als fast weisse flockige Massen wieder abscheiden. Ein so erhaltenes, mit Wasser vollkommen ausgewaschenes Product

Digitized by Google

erkannte ich als ein Gemenge von dem neutralen Bleisalz mit Guajakonsäure, welches 18 Proc. Blei enthielt. Durch schnelles Auswaschen mit Alkohol kann man ihm die beigemengte Säure entziehen; geschieht dies aber langsam, so wirkt die Kohlensäure der Luft und das Salz zersetzt sich. Auch dieses Bleisalz verliert bei 130° nicht mehr Feuchtigkeit als bei 100°. Aus mehreren Bleibestimmungen erhielt ich 36,93 Procent Blei als mittleres Resultat. Die Wägungen ergaben für Kohlensäure und Wasser:

1) 0,164 Grm. = 0,250 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser.
2) 0,170 Grm. = 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,072 Grm. Wasser, woraus sich weiter berechnet:

	I.	II.	berechnet
C	= 41,75 = 6,95	41,17 = 6,86	38 = 228 = 41,37
H	= 3,79 = 3,79	4,70 = 4,70	20 = 20 = 3,63
O	= 17,53 = 2,19	17,20 = 2,15	12 = 96 = 17,42
Pb	= 36,93 = 0,35	36,93 = 0,35	2 = 207 = 37,56
	100	100	551 100.

Eine Bleiverbindung, welche genau auf dieselbe Weise erhalten worden war, wie ich bei der Guajakharzsäure dies beschrieben habe, nämlich durch Behandlung mit basisch essigsaurem Bleioxyde, enthielt, bei 100° getrocknet, bedeutend mehr Blei, als das mit „Guajakonsaures Bleioxyd“ bezeichnete Salz.

1) 0,182 Grm. gaben:
   Bleioxyd = 0,085 Grm. } dies berechnet sich zu
   Blei = 0,004 „ } 47,58 Procent Blei.
2) 0,122 Grm. gaben:
   Bleioxyd = 0,051 Grm. } macht 46,94 Procent
   Blei = 0,010 „ } Blei.

Sie verlor gleichfalls, bei 130° getrocknet, nichts mehr an ihrem Gewicht.

Fasse ich nun die Resultate dieser Analysen zusammen, so lässt sich vorläufig die Guajakonsäure mit der

Digitized by Google

meisten Wahrscheinlichkeit als eine 2basische Säure betrachten, in welcher man das 2atomige Radical

$$\overline{(C^{38}H^{20}O^{8})}''$$

annehmen müsste, also:

$$2\,HO, C^{38}H^{20}O^{10} = \text{Guajakonsäure.}$$

Die bei 100° geschmolzene Säure, oder das Anhydrid =

$$C^{38}H^{20}O^{8}, O^{2}$$

und die neutralen Salze

$$= 2\,MO, C^{38}H^{20}O^{10}.$$

Aus dem Bleigehalt des zuletzt beschriebenen Salzes könnte man zwar auch die Formel ableiten:

$$2\,PbO, C^{38}H^{19}O^{9} = 3\,PbO, \overline{C^{38}H^{19}O^{6}}''', O^{3}$$

und danach die Säure für 3basisch halten, indess die bei der Analyse der freien Säure erhaltenen Zahlen würden hierzu nicht stimmen.

Es bleibt also einem Anderen, dem die völlige Reindarstellung der Guajakonsäure gelingt, noch vorbehalten, diese Zweifel zu lösen. Diese Substanz macht ca. 70,35 Procent des Guajakharzes aus, und mit Mangel an Material würde also nicht zu kämpfen sein, wohl aber noch sehr mit der Beseitigung des Farbstoffes.

β-Harz. Der vierte, wichtige Bestandtheil des Guajakharzes ist ein in Aether äusserst schwer löslicher Körper, dessen Darstellung und Eigenschaften ich nun beschreiben will. Ich will ihn zur kürzeren Fassung „β-Harz" nennen.

Nachdem ich aus den Harzgemengen, welche in der braunen Mutterlauge gelöst waren und dann durch Säuren abgeschieden wurden, durch Digestion mit Aether den grössten Theil der Guajakonsäure entfernt hatte, unterwarf ich die Rückstände einer weiteren Behandlung mit Aether bis zur Erschöpfung im Mohr'schen Extracttions-

Digitized by Google

apparate, wobei ich zur Erreichung der nöthigen Porosität die Substanz vorher mit Sand mischte. Das auf diese Weise erhaltene Product wurde in Alkohol gelöst, mit frischgeglühter Thierkohle in der Wärme digerirt und dann die durch Verjagung des Alkohols möglichst concentrirte Lösung in Aether gegossen. Dadurch schied sich das β-Harz als ein hellbrauner flockiger Niederschlag ab, den ich durch mehrmalige Wiederholung dieses Processes zu reinigen suchte.

Darauf wurde wieder in Alkohol gelöst und durch Vermischen mit Wasser ausgefällt, mit Wasser ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Es ist dann ein rothbraunes geruch- und geschmackloses Pulver, welches, ohne unzersetzt flüchtig zu sein, auf Platinblech mit leuchtender Flamme ohne Rückstand verbrannte. Bei 200° erst schmilzt es zu einer schwarzbraunen Masse und wird durch trockne Destillation in ölige Producte und Kohle zerlegt, indem sich auch weisse Dämpfe von stechendem Geruch entwickeln. Die Substanz enthält ebenfalls eine geringe Menge Stickstoff und wird von Alkohol leicht mit brauner Farbe gelöst, ohne dann eine Veränderung des blauen oder rothen Lackmuspapiers hervorzurufen. Ebenso wird sie von Essigäther und Essigsäure leicht aufgenommen, während sie in Wasser, Benzin, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, resp. äusserst schwer löslich ist.

1) 0,193 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,479 Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

2) 0,218 Grm. gaben 0,543 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser, und daraus berechnen sich in Procenten:

	I.	II.	berechnet		oder berechnet	
C	67,68	67,93	28 = 168	68,29	40 = 240	67,41
H	5,82	5,81	14 = 14	5,69	20 = 20	5,62
O	26,50	26,26	8 = 64	26,01	12 = 96	26,96
	100	100	246	100	356	100.

Digitized by Google

Die erstere empirische Formel:

$$C^{28} H^{14} O^{8}$$

kommt zwar den Resultaten der Analysen näher, aber die nahe Verwandtschaft der Substanz mit den Harzsäuren von so hohem Kohlenstoffgehalt lässt die Formel: $C^{40} H^{20} O^{12}$ wahrscheinlicher werden.

Die Substanz wird von Kali, Natron, Ammoniak leicht zu grünlichbraunen Flüssigkeiten gelöst, aus denen sie durch Säuren wieder abgeschieden wird; durch essigsaures Blei-, Kupfer-, Baryum- und Calciumoxyd wird ihre alkoholische Lösung nicht gefällt, und Silbersalze werden rasch von ihr reducirt. Eine Behandlung mit basisch-essigsaurem Bleioxyde und Schwefelwasserstoff, wozu mir aber das genügende Material und die Zeit fehlte, dürfte wohl am ehesten zu ihrer Reinigung verhelfen. Von vielen oxydirenden Agentien wird das β-Harz grün gefärbt und verliert seine Farbe erst nach längerer Zeit wieder, so namentlich von ein wenig rauchender Salpetersäure, von Chlor, Brom, Jod und Eisenchlorid.

In viel rauchender Salpetersäure löst sich der Körper mit rother, in viel concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auf; erstere Lösung bleibt mit Wasser vermischt klar, aus der andern scheidet sich ein schmutzig braunvioletter flockiger Niederschlag ab.

Nach diesen hier angegebenen Erfahrungen lässt sich noch gar nichts über die Natur dieses β-Harzes sagen, und können dieselben nur den weiter anzustellenden Versuchen zur Grundlage dienen.

Es folge nun eine kurze Zusammenstellung des von dem Guajakharze Bekannten.

Das Harz enthält in 100 Theilen:

Guajakharzsäure	10,50
Guajakonsäure	70,35
β-Harz	9,76
Gummi	3,70
Holztheile	2,57
In Wasser unlösliche fixe Bestandtheile	0,79
Guajacylsäure, Chromogen und Verlust	2,33
	100,00.

Digitized by Google

Weder das rohe Harz, noch irgend ein isolirter Bestandtheil desselben lässt sich durch Behandlung mit Säuren oder Basen in zwei Körper spalten, deren einer Zucker ist; so dass ich der Behauptung von Kosmann*), dass das gereinigte Harz (Guajacine Pelletier's) ein Glucosid sei und sich durch vierstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spalten lasse, entschieden widersprechen muss.

Die Producte der trocknen Destillation.

Aus der Guajacylsäure bei Gegenwart von starken Basen:

Das Guajacen (Pelletier u. Deville) .. $C^{10}H^8O^2$

Aus dem Harze: Guajol (Völkel) . ... $C^9H^7O^2$

Guajacol (Völkel) ..... $C^{15}H^8O^4$

Guajacylwasserstoff (Pelletier u. Deville) $C^{14}H^8O^4$

Guajakbrandsäure (Unverdorben) .... $C^{15}H^8O^3$

Pyroguajaksäure (Sobrero) ..... $C^{15}H^9O^4$

Pyroguajacin (Ebermeyer) ..... $C^{14}H^7O^2$

Aus der Guajakharzsäure:

Pyroguajacin (Hlasiwetz) ..... $C^{38}H^{21}O^5$,HO.

Von diesen Formeln sind die von Völkel und Hlasiwetz mit Recht adoptirt worden, da diese Chemiker durch die in der neueren Zeit gemachten Fortschritte der Wissenschaft und Technik sowohl die Darstellung, als Analyse mit grösserer Genauigkeit ausführen konnten als ihre Vorgänger.

In Beziehung zu der Guajakharzsäure:

$$C^{40}H^{26}O^8$$

und zur Guajakonsäure

$$C^{38}H^{22}O^{12}$$

würde sich das Pyroguajacin vielleicht später bringen lassen

$$C^{38}H^{22}O^6,$$

doch über das Wie wage ich nichts zu schreiben.

Das Pyroguajacin zeigt mit Schwefelsäure eine ähnliche Reaction wie mein Chromogen, und es mögen wohl

*) Journal de Pharmacie et de Chimie 38, 22.

Digitized by Google

diese beiden Körper auch sehr nahe verwandt sein*) und auch der blauen Oxydationserscheinung des Guajákharzes in etwas zu Grunde liegen.

Schliesslich kann ich nicht umhin, dem Herrn Prof. Dr. Heintz, welcher mir bei der Ausführung meiner Versuche mit freundlichen Rathschlägen zur Seite gestanden hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Giessen.

Zur Kenntniss der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs;

von

H. Will und W. Körner**).

Der Samen des schwarzen Senfs ist schon mehrfach Gegenstand von chemischen Untersuchungen gewesen, welche den Zweck hatten, den Körper zu isoliren, aus welchem durch freiwillige Zersetzung das im Senfsamen nicht fertig gebildete Senföl entsteht. Es war in hohem Grade wahrscheinlich, dass diese Bildung des Senföls in analoger Weise statt finde, wie die des Bittermandelöls, dass mithin der schwarze Senf einen mit dem Amygdalin verwandten Körper, ein Glucosid nämlich, enthalte, eine Vermuthung, die sich in der That auch bewahrheitet hat.

Die bis jetzt vorliegenden Versuche zur Isolirung des Senföl gebenden Bestandtheils des schwarzen Senfs haben im Wesentlichen zu den nachstehenden Ergebnissen geführt.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 119, p. 226 ff.

**) Von den Herren Verfassern als Separatabdruck aus den Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 125, Heft 3. (März 1863) an H. Ludwig gesendet.

Digitized by Google

Boutron und Robiquet*), wie auch Fauré**), wiesen zuerst nach, dass der Senfsamen kein ätherisches Oel fertig gebildet enthält und dass Wasser zu seiner Bildung erforderlich ist; sie mittelten ferner die Ursachen aus, durch welche die Entstehung des eigenthümlichen Senfgeruchs verhindert wird.

Boutron und Fremy***) stellten dann aus schwarzem Senf einen dem Mandelemulsin entsprechenden (später Myrosin genannten) Körper dar; sie fanden, dass derselbe, mit dem geruchlosen wässerigen Auszuge des vorher mit Alkohol behandelten Senfs zusammengebracht, die Bildung von flüchtigem Oel bewirke. Simon†) vermuthete, das Senföl entstehe durch Einwirkung von Myrosin auf das von ihm aus dem Senfsamen gewonnene Sinapisin; später††) aber überzeugte er sich, dass letzteres keine solche Zersetzung erleide.

Bussy†††), der wie Boutron und Fremy von der Ansicht ausging, dass die Bildung des Senföls der des Bittermandelöls analog sei, isolirte zuerst die Verbindung, welche unter Mitwirkung von Wasser und dem emulsinartigen Körper Senföl erzeugt. Dieselbe ist nach ihm eine eigenthümliche, an Kali gebundene Säure, welche er *Myronsäure* (*acide myronique* von μυρον, Balsam) nannte. Dem emulsinartigen Körper gab er den Namen *Myrosin*. Das Kalisalz der Myronsäure wurde von ihm gewonnen durch Ausziehen des bei 100° getrockneten und von dem fetten Oel durch scharfes Pressen befreiten Senfsamens mit 85 procentigen Alkohol, zuerst kalt, dann bei 50 bis 60°. Die von dem alkoholischen Auszug abgepresste rückständige Kleie wurde dann mit kaltem oder warmem Wasser extrahirt, die klare wässerige Lösung in gelinder

*) Journ. pharm. XVII. 294.
**) Ebendaselbst XVII. 299; XXI. 464.
***) Ebendaselbst XXVI. 48, 112; Ann. d. Ch. u. Ph. XXXIV. 230.
†) Pogg. Ann. XLIII. 651.
††) Ebendaselbst LI. 383.
†††) Journ. pharm. XXVI. 39; diese Annalen XXXIV. 223.

Digitized by Google

Wärme zum Syrup verdampft und letzterer zur Entfernung schleimiger Materien mit schwachem Alkohol behandelt. Der eingeengte Auszug liefert beim Stehen Krystalle, welche durch Waschen mit schwachem Weingeist farblos werden. Bussy beschreibt das so gewonnene Kalisalz als luftbeständige wasserhelle Krystalle, welche beim Glühen schwefelsaures Kali hinterlassen. Die durch Zersetzung des Kalisalzes mit Weinsäure oder des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Myronsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen unkrystallisirbaren Syrup, der mit Myrosin Senföl liefert und dessen wässerige Lösung sich in der Siedhitze unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Den bestimmten Angaben Bussy's über die Existenz des myronsauren Kalis schienen die Versuche einiger anderen Chemiker*) zu widersprechen, welche sich vergeblich bemühten, nach dem Verfahren von Bussy diese Verbindung aus dem Senfsamen darzustellen.

Vor zwei Jahren, zu einer Zeit, in welcher wir uns selbst schon mit der nun vorliegenden Untersuchung beschäftigten**), bestätigten Ludwig und Lange***) zuerst die Existenz des myronsauren Kalis; sie fanden für dasselbe die bezüglich des Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts unrichtige Formel KO, $C^{20}H^{19}NS^4O^{18}$, welche sie theoretisch in saures schwefligsaures Kali, KO, S^2O^4, Senföl, $C^8H^5NS^2$ und Krümelzucker $C^{12}H^{14}O^{14}$ zerlegten, obwohl sie richtig beobachteten, dass das Salz bei der Gährung, unter Abscheidung von Schwefel, in Senföl, Zucker und schwefelsaures Kali zerfällt.

Wir gehen nun zur Mittheilung der von uns gewonnenen Resultate über, deren verspätete ausführliche Dar-

---

*) So von Simon (Pogg. Ann. LI. 383), von Lepage (Journ. chim. méd. XXII. 171) und von Thielau (Wittstein's Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie, VII, 161).

**) Vgl. die vorläufige Anzeige in Ann. d. Ch. u. Ph. CXIX. 376.

***) Zeitschr. für Pharm. III. 430, 577.

Digitized by Google

legung ihre Erklärung einfach in dem Umstande findet, dass die Verarbeitung grösserer Mengen (mehrerer Centner) Senfsamen einen beträchtlichen Zeitaufwand erfordert, sofern die Sicherheit des Erfolgs in der Darstellung des myronsauren Kalis von der Anwendung von Glas- oder Porcellangefässen und damit verhältnissmässig kleiner Mengen des Materials abhängig ist.

Das Verfahren, nach welchem wir das myronsaure Kali darstellten, war, mit einer wesentlichen Modification jedoch, das nämliche, welches von Bussy befolgt wurde. Zwei Pfund des gepulverten (nicht entölten) schwarzen Senfsamens werden in einem gläsernen Kolben mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Pfund Weingeist von 80 bis 85 Volumprocenten im Wasserbade im Sieden erhalten, bis etwa $\frac{1}{2}$ Pfund Weingeist übergegangen ist, dann heiss ausgepresst und dieselbe Operation mit dem Rückstande noch einmal wiederholt. Der im Wasserbade scharf getrocknete und zerriebene (660 bis 670 Grm. wiegende) Presskuchen wird nun etwa 12 Stunden mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand noch einmal mit dem doppelten Gewicht Wasser etwa zwei Stunden behandelt. Die wässerigen Auszüge vermischt man mit einer kleinen Menge gut ausgewaschenen, aufgeschlämmten kohlensauren Baryts und verdampft sie im Wasserbade rasch zum Syrup. Versäumt man den Zusatz des kohlensauren Baryts, so nimmt die von Anfang an schon schwach saure Flüssigkeit beim Verdampfen leicht eine stark saure Reaction an; es tritt freie Schwefelsäure auf und es ist dann nichts sicherer, als dass man keine Spur myronsaures Kali erhält*).

*) Anfänglich bedienten wir uns zu demselben Zweck des neutralen kohlensauren Bleioxyds, welches gleichzeitig eine Menge fremder, unkrystallisirbarer Materien aus dem Auszug entfernt. Unter Umständen, deren Vermeidung man nicht in der Hand hat, tritt jedoch leicht die Bildung von Schwefelblei ein, was selbstverständlich den Verlust des Salzes zur Folge hat.

Digitized by Google

Der syrupartige Verdampfungsrückstand wird nun in einem Kolben mit 3 bis 4 Pfund Weingeist von 85 Proc. im Wasserbade zum Sieden erhitzt, der gelbliche Auszug abfiltrirt und die rückständige zähe Masse nochmals mit 2 Pfund Weingeist in der Siedhitze behandelt. Die vereinigten weingeistigen Auszüge überlässt man in einem bedeckten Gefässe 24 Stunden der Ruhe, trennt dann den gebildeten gelblichen Niederschlag durch eine neue Filtration und destillirt von dem Filtrat den Weingeist im Wasserbade ab. Die rückständige Flüssigkeit wird filtrirt und auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Der so erhaltene gelbbraune Syrup erstarrt bei wärmerer Jahreszeit schon nach 4 bis 5 Tagen, im Winter nach 8 Tagen zu einer aus harten kleinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Man rührt dieselbe mit 75 procentigem Weingeist zu einem dünnen Brei an, presst denselben zwischen feiner Leinwand stark aus und krystallisirt den fast weissen Kuchen so oft aus 84- bis 90 procentigem Weingeist um, bis die Krystalle auch nach dem Trocknen völlig weiss erscheinen. Aus zwei Pfund Senfsamen erhält man in dieser Weise (und insbesondere dann, wenn das Verdampfen des wässerigen Auszugs nicht verzögert wird) im Durchschnitt 5 bis 6 Grm. reines myronsaures Kali. Die abfallenden Mutterlaugen enthalten zwar noch myronsaures Kali, welches indessen nicht leicht in reiner Form daraus zu gewinnen ist; man kann dieselben, wie wir unten anführen werden, durch Ausfällung mit salpetersaurem Silber zur Darstellung von Cyanallyl benutzen.

Das myronsaure Kali krystallisirt aus Weingeist in kleinen weissen, wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die vollkommen geruchlos sind und kühlend bitter schmecken. Das aus Wasser krystallisirte Salz bildet völlig durchsichtige, glasglänzende, kurze Säulen von rhombischem Habitus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (die warm gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse), schwer löslich in verdünntem Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether,

Digitized by Google

Benzol und Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral; sie zeigen keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Das aus Wasser wie aus Weingeist krystallisirte Salz verliert bei 100° nichts an Gewicht; es enthält kein Krystallwasser. Die Analyse führte zu nachstehenden Resultaten:

I. 0,4379 Grm. gaben 0,4721 Kohlensäure.
0,2928 Grm. gaben 0,1664 Platinsalmiak.
0,7852 Grm. gaben mit Salpetersäure oxydirt und mit Chlorbaryum gefällt 0,8776 schwefelsauren Baryt.
0,3651 Grm. gaben 0,070 schwefelsaures Kali.

II. 0,4725 Grm. gaben 0,5022 Kohlensäure und 0,1845 Wasser.
0,4474 Grm. gaben, nach dem Auflösen in Salpetersäure, Uebersättigen mit kohlensauren Natron und Schmelzen des Verdampfungsrückstandes 0,5225 schwefelsauren Baryt.
0,6078 Grm. gaben 0,1175 schwefelsaures Kali.

III. 0,7362 Grm. gaben 0,7929 Kohlensäure und 0,304 Wasser.

IV. 0,553 Grm. aus Wasser krystallisirtes Salz gaben 0,5847 Kohlensäure und 0,2296 Wasser.
0,553 Grm. gaben 0,1113 schwefelsaures Kali.

Die procentische Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	29,17	28,8	29,2	28,83
Wasserstoff	—	4,3	4,5	4,61
Stickstoff	3,5	—	—	—
Schwefel	15.2	16,1	—	—
Kalium	8,7	8,6	—	9,23.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C^{20}H^{18}NKS^4O^{20}$, welche verlangt:

		in 100 Th.
C^{20}	120	28,90
H^{18}	18	4,34
N	14	3,37
K	39,2	9,43
S^4	64	15.42
O^{20}	160	38,54
	415,2	100,00.

Digitized by Google

Auf den ersten Blick ersieht man, dass sich die vorstehende Formel zerlegen lässt in die

des Senföls	$C^8 H^5 N S^2$
des Zuckers	$C^{12} H^{12} O^{12}$
und des sauren schwefelsauren Kalis	$H KS^2 O^8$
	$C^{20} H^{18} NKS^4 O^{20}$,

und in der That enthält das myronsaure Kali, wie sich aus dem nachstehend beschriebenen Verhalten ergiebt, die Elemente in einer Form, aus welcher die genannten drei Verbindungen als Spaltungsproducte sehr leicht hervorgehen.

Vermischt man eine concentrirte wässerige Lösung von myronsaurem Kali mit Weinsäure, so scheidet sich Weinstein ab, dessen Menge auf Zusatz von 5 bis 6 Vol. absoluten Alkohols sich bedeutend vermehrt. Das schwefelsäurefreie Filtrat liefert nach dem Verdunsten des Alkohols durch Digestion mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt eine noch myronsaures Kali enthaltende Lösung von myronsaurem Baryt, aus welcher das letztere Salz nur schwierig ganz rein erhalten werden kann. Es bildet leicht lösliche durchsichtige tafelförmige Krystalle, deren wässerige Lösung sich gegen salpetersaures Silberoxyd der Kaliumverbindung analog verhält. Beim Trocknen werden die Krystalle milchweiss und undurchsichtig, bei stärkerem Erhitzen entwickeln sie Senföl unter Rücklassung von schwefelsaurem Baryt.

0,4432 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,109 schwefelsauren Baryt, entsprechend 14,6 Proc. Baryum.

Die Formel $C^{20} H^{18} NBaS^4 O^{20}$ verlangt 15,4 Proc. Baryum. Die Baryumverbindung hat demnach die der Kaliumverbindung entsprechende Zusammensetzung.

Die verdünnte wässerige Lösung des myronsauren Kalis zersetzt sich in Berührung mit Myrosin oder mit dem frisch bereiteten wässerigen Auszug von weissem Senfsamen in kurzer Zeit. Die anfangs klare und voll-

Digitized by Google

kommen neutrale Flüssigkeit trübt sich, nimmt eine stark saure Reaction und den unverkennbaren Geruch nach Senföl an. Die Lösung enthält reichlich Schwefelsäure und Zucker; die Trübung besteht aus einer, wahrscheinlich aus dem Ferment gebildeten unlöslichen organischen Substanz und aus freiem Schwefel. Filtrirt man den sich bildenden Niederschlag ab und behandelt ihn nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff, so hinterlässt letzterer beim Verdunsten den bei der Gährung abgeschiedenen Schwefel. Wir kommen später auf diese, schon von Ludwig und Lange beobachtete Thatsache zurück, welche jedenfalls beweist, dass ausser Zucker, Schwefelsäure und Senföl noch ein viertes, schwefelfreies Gährungsproduct entstehen muss. Emulsin oder ein Auszug von süssen Mandeln, so wie Bierhefe oder Speichel bewirken die Gährung des myronsauren Kalis nicht.

Erhitzt man myronsaures Kali mit wenig Barytwasser bis zum Sieden, so entsteht sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, unter reichlicher Entwickelung von Senföl. Vermischt man eine wässerige Lösung des Salzes mit Barytwasser, so dass die Lösung alkalisch bleibt, so bildet sich ebenfalls nach kurzer Zeit ein weisser Niederschlag, der nur oder fast nur aus schwefelsaurem Baryt besteht. Derselbe erscheint rascher bei einem Ueberschuss an Baryt oder bei gelindem Erwärmen. Er enthält, wie aus der nachstehenden Bestimmung sich ergiebt, genau die Hälfte des Schwefelgehalts des myronsauren Kali's.

0,517 Grm. Salz lieferten in dieser Weise 0,2941 schwefelsauren Baryt.

1,0962 Grm. gaben 0,620 schwefelsauren Baryt.

Auf 100 Th. myronsaures Kali entspricht dies 7,7 bis 7,8 Th. Schwefel, während dasselbe in der That 15,4 Proc. enthält. Man ersieht hieraus auf das Bestimmteste, dass das myronsaure Kali die eine Hälfte des Schwefels in der Schwefelsäureform enthält. — Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte alkalische Lösung riecht nicht im Mindesten nach Senföl, und nach der Behandlung mit Kohlen-

Digitized by Google

säure in ganz gelinder Wärme zeigt sie stets noch einen Gehalt von Baryt. Bleizucker erzeugt dann, auf Zusatz von Ammoniak, einen reichlichen weissen flockigen Niederschlag, der sich sehr leicht in Essigsäure wieder löst. Dieser Niederschlag schwärzt sich beim Erhitzen, ohne Entwickelung von Senföl. Er ist veränderlich in seiner Zusammensetzung und enthält ausser Schwefel und organischer Substanz über 70 Proc. Blei. Erwärmt man die mit überschüssigem Barytwasser versetzte Lösung des myronsauren Kalis einige Zeit, so findet man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung neben Schwefelbaryum auch Zucker; gleichzeitig findet eine Entwickelung von Ammoniak statt. Es ergiebt sich aus diesem Verhalten, dass nach vorsichtiger Entfernung des Antheils von Schwefel, welcher als Schwefelsäure in dem myronsauren Kali enthalten ist, der Rest der Elemente in der Lösung noch in einer durch Bleisalze fällbaren, aber sehr leicht veränderlichen Verbindungsform enthalten ist, welche in neutraler Lösung leicht in Zucker und Senföl, in alkalischer Lösung in Zucker, in Schwefelmetall und andere Körper (wahrscheinlich Cyanallyl und dessen Umsetzungsproducte) zerfällt.

Kalilauge von 1,28 spec. Gewicht erhitzt sich, mit trockenem myronsauren Kali in Berührung, von selbst bis zum Sieden, unter braunrother Färbung der Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei anfangs ganz entschieden der Geruch nach Senföl, sodann auch nach Cyanallyl und Ammoniak. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine klare braungelbe Lösung, in welcher Bleisalze einen braunrothen, nach dem Sieden aber grauschwarzen Niederschlag erzeugen. Die Lösung enthält neben Schwefelsäure auch Zucker.

Mit Zink und Salzsäure in Berührung entwickelt das myronsaure Kali anhaltend und ohne Anwendung von Wärme Schwefelwasserstoff. In rauchender Salpetersäure löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen Eisenoxydsalze nicht röthet, aber durch

Digitized by Google

Chlorbaryum reichlich gefällt wird. Beim Kochen von myronsaurem Kali mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, dessen Bildung erst nach lange fortgesetztem Sieden aufhört. Die Lösung enthält dann Zucker und, wie die nachstehenden Bestimmungen beweisen, ein Ammoniaksalz und die Hälfte des Schwefelgehalts der Verbindung als Schwefelsäure,

0,839 Grm. Salz lieferten nach mehrtägiger Behandlung mit Salzsäure und Ausfällung mit Chlorbaryum 0,4771 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,8 Proc. Schwefel. Das (barytfreie) Filtrat gab nach dem Verdampfen und Erhitzen mit Kali ein Destillat, in welchem Platinchlorid nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, einen orangegelben Niederschlag erzeugte. Derselbe enthielt 43,3 Procent Platin; der Platinsalmiak enthält 44,3, das Allylamindoppelsalz 39,2 Procent. Es ist hiermit dargethan, dass der Stickstoff des myronsauren Kalis beim Kochen mit Säuren in der Form von Ammoniak, nicht von Allylamin, austritt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das myronsaure Kali zu schweren Metallsalzen, namentlich zu salpetersaurem Silberoxyd. Letzteres erzeugt in einer wässerigen Lösung des myronsauren Kalis erst nach einigen Minuten eine weisse Trübung, die sich nach und nach zu einem käsigen Niederschlag vermehrt. Die Lösung nimmt hierbei eine stark saure Reaction von freier Salpetersäure an. Der Niederschlag, welcher im Lichte sich schwärzt, im Dunkeln sich aber ohne Veränderung auswaschen lässt, entsteht noch bei sehr grosser Verdünnung; er ist so gut wie unlöslich in Wasser. Sehr concentrirte Lösungen des Kalisalzes werden durch salpetersaures Silberoxyd kaum gefällt; Zusatz von Wasser bewirkt aber sogleich die Ausscheidung der weissen Silberverbindung. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit reducirt reichlich Kupferoxyd in alkalischer Lösung; sie enthält also Zucker.

Die im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete

Digitized by Google

Silberverbindung bildet ein blendend weisses Pulver. Sie hat folgende Zusammensetzung:

0,5082 Grm. gaben 0,2158 Kohlensäure und 0,0656 Wasser.

0,2424 Grm. gaben 0,1677 Chlorsilber.

0,6340 Grm. gaben mit rauchender Salpetersäure oxydirt 0,7283 schwefelsauren Baryt.

Es berechnet sich hieraus die Formel $C^8H^5NAg^2S^4O^8$, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
C^8	48	11,67	11,57
H^5	5	1,22	1,43
N	14	3,40	—
Ag^2	216	52,55	52,08
S^4	64	15,58	15,77
O^8	64	15,58	—
	411	100,00.	

Diese Verbindung enthält demnach die Elemente des Senföls und des neutralen schwefelsauren Silbersoxyds:

$$C^8H^5NAg^2S^4O^8 = C^4H^5NS^2 + S^2Ag^2O^8.$$

Sie entsteht aus dem myronsauren Kali nach der Gleichung:

$$C^{20}H^{18}KNS^4O^{20} + 2NAgO^6 = C^8H^5NAg^2S^4O^8 + C^{12}H^{12}O^{12} + NKO^6 + NHO^6.$$

Das salpetersaure Silberoxyd bedingt eine Trennung der Elemente des myronsauren Kalis in der Art, dass die Senföl- und Schwefelsäuregruppe mit Silber verbunden sich unlöslich abscheiden, während die Zuckergruppe (neben Salpetersäure und Salpeter) in der Lösung bleibt. In der That findet man auch, wie schon oben bemerkt, die letzteren Körper in der von der Silberverbindung abfiltrirten Lösung.

Die Silberverbindung zersetzt sich beim gelinden Erhitzen und lässt unter reichlicher Entwickelung von Senföl (und wahrscheinlich von Cyanallyl) einen Rückstand von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silberoxyd. Eine ähn-

Digitized by Google

liche Zersetzung erfolgt beim Sieden mit Wasser. Ebenso entwickelt sich reichlich Senföl bei Digestion der Verbindung mit Chlorbaryum und (wenn die Silberverbindung im Ueberschuss bleibt) auch mit Schwefelbaryum. Behandelt man die Verbindung kalt mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich Chlorsilber, ohne dass sich Senföl oder Schwefelwasserstoff entwickelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich nicht mit Eisenoxydsalzen und giebt auch keine Reaction auf Blausäure, wohl aber enthält sie reichlich Schwefelsäure, und zwar, wie die folgende Bestimmung zeigt, zur Hälfte ihres Gehalts an Schwefel.

0,2424 Grm. gaben durch Behandlung mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum 0,1265 schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,2 Proc. Schwefel. Der Gesammtschwefelgehalt beträgt 15,5 Proc. — Auf das analoge Verhalten der Verbindung zu Schwefelwasserstoff kommen wir unten ausführlicher zurück.

In Wasser vertheilt zersetzt sich die Silberverbindung in Berührung mit Zinkfeile schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung von Senföl und Abscheidung von schwarzem metallischem Silber. Die sauer reagirende Lösung enthält schwefelsaures Zinkoxyd. Bei Einwirkung von metallischem Quecksilber auf die in Wasser vertheiltn Verbindung bildet sich kein Senföl. Unter Abscheidung von Silber verwandelt sich die ursprüngliche weisse Farbe des Niederschlags in gelbweiss und ohne Aenderung der neutralen Reaction. Es entsteht offenbar die dem Silbersalz entsprechende Quecksilberverbindung. Vermischt man verdünnte Lösungen von myronsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht dieselbe direct als gelblichweisser, leicht veränderlicher Niederschlag, der beim Erhitzen unter Entwickelung von Senföl zerfällt.

Durch Bleizucker wird eine Lösung von myronsaurem Kali erst auf Zusatz von Ammoniak gefällt. Der gelblichweisse amorphe Niederschlag ist äusserst leicht in Essigsäure löslich, in Wasser jedoch so schwer lös-

Digitized by Google

lich, dass bei unvollkommener Fällung das Filtrat bleifrei ist.

Der nach einer Analyse 10,5 Proc. Kohlenstoff, 1,65 Proc. Wasserstoff und 59,2 Proc. Blei enthaltende Niederschlag besitzt keine der Silberverbindung entsprechende Zusammensetzung, sofern er alle Elemente der Myronsäure, namentlich auch die der Zuckergruppe enthält. Er ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung bezüglich des Bleigehalts nicht constant ist. Eine Lösung von 1 Aeq. myronsaurem Kali bedurfte zur Ausfällung mehr als 4 Aeq. neutrales essigsaures Bleioxyd. Zersetzt man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelblei, gemengt mit Schwefel, und die abfiltrirte Lösung enthält freie Schwefelsäure, Zucker und auch gährungsfähige Myronsäure.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Brasilianische Industrie-Ausstellung.

Am 2. December 1861 wurde zum ersten Male in Brasilien eine Industrie-Ausstellung eröffnet. Leider war es mir nicht möglich, die Reise nach der Hauptstadt zu unternehmen, um als Augenzeuge urtheilen zu können, und kann meinen Bericht nur durch Uebersetzung aus den Relationen der Ausstellungs-Commission entnehmen. Wie sich denken lässt, konnte ein an Naturschätzen so reiches Land wie Brasilien, in allen Zweigen der Naturwissenschaften vielfach Interessantes liefern, welchen Theil ich denn auch besonders zu meiner Arbeit auserlesen habe.

Brasilien war in den grossen Industrie-Ausstellungen von 1851 und 1855 nicht vertreten und wollte jetzt an dem grossen Universal-Ausstellungsfeste von 1862 Theil nehmen; um aber die zu sendenden Gegenstände richtig zu beurtheilen, wurden in allen Provinzen besondere Ausstellungen veranstaltet, um dann im December 1861 in Rio de Janeiro zu einer Gesammt-Ausstellung vereinigt zu werden. Leider kam die Idee erst spät und die Bekanntmachung geschah erst im Monat Juli, um schon Mitte November die Sachen abzuliefern.

Die Ausstellung war 45 Tage geöffnet und wurde von 50,739 Personen besucht. Die Zahl der Aussteller belief sich auf folgende: Provinz Amazonas 76 Aussteller mit 990 Gegenständen, Prov. Bahia 53 Ausst. mit 104 Gegenst., Alagoas 37 Ausst. mit 340 Gegenst., Ceara 19 Ausst. mit 36 Gegenst., Espirito Santo 1 Ausst. mit 65

Digitized by Google

Gegenst., Goyaz 1 Ausst. mit 1 Gegenst., Matto-Grosso 1 Ausst. mit 1 Gegenst., Maranhao 1 Ausst. mit 3 Gegenst., Minas Geraes 45 Ausst. mit 187 Gegenst., Para 76 Ausst. mit 924 Gegenst., Parahyba 1 Ausst. mit 59 Gegenst., Parana 5 Ausst. mit 151 Gegenst., Pernambuco 44 Ausst. mit 470 Gegenst., Pianhy 2 Ausst. mit 35 Gegenst., Rio de Janeiro 732 Ausst. mit 5928 Gegenst., Rio Grande de Norte 2 Ausst. mit 50 Gegenst., Rio Grande do Sul 42 Ausst. mit 263 Gegenst., S. Paulo 4 Ausst. mit 16 Gegenst., Santa Catharina 3 Ausst. mit 44 Gegenst., Sergipe 3 Ausst. mit 107 Gegenst.

Von diesen Gegenständen sind 1495 Stück zur Londoner Ausstellung ausgesucht, welche die Regierung auf ihre Kosten dorthin versandte. Es wurden 488 Prämien vertheilt: 9 goldene, 110 silberne und 130 bronzene Medaillen, so wie 239 Belobungen.

Ein Land wie Brasilien, wo durch die Fruchtbarkeit der Erde und Begünstigung des Klimas der Mensch sich ohne starke Arbeit das Nothwendigste verschaffen kann, hält es schwer, dass die Industrie so schnelle Fortschritte macht, besonders so lange die Arbeitskräfte und Zinsen des Capitals einen so hohen Preis haben.

Die Provinzen Para und Amazonas, so enorm reich an natürlichen Producten, exportiren nur Kautschuk und Cacao, und es ist notorisch, dass fast gar kein Handel zwischen diesen und den andern Provinzen existirt. Der Handel mit Oelen allein würde diese Provinzen schon bedeutend heben. Die Baumwolle, der Taback, Zuckerrohr, Reis etc. vegetiren dort mit Leichtigkeit und Ueppigkeit, doch reicht der Ertrag kaum zum Consum der Provinz aus, indem die ganze Aufmerksamkeit der ärmeren Bevölkerung auf die Gewinnung des Kautschuks gerichtet ist, und wenn die Zeit dieser Arbeit vorbei, dann besteht ihre Beschäftigung in Jagd und Fischfang, wie bei den Eingebornen. Ebenso in der Provinz Ceara, wo die ärmeren Bewohner einen Theil des Jahres den Kautschuk aus einem von *Siphonia elastica* verschiedenen

Digitized by Google

Baume extrahiren, und hat diese Provinz sowohl, als auch Rio Grande de Norte noch den Vortheil, von der Vorsehung mit der herrlichsten Gabe, der Carnaubapalme, gesegnet zu sein, so dass jetzt dieser Industriezweig des vegetabilischen Wachses mehr als 200 Contos de Reis (ca. 140,000 Thlr.) jährlich rentirt. Jede Provinz hat einen oder zwei grosse Culturzweige adoptirt und vernachlässigt fast jeden andern Zweig des Landbaues oder der Industrie. Sie wenden nun die Arbeit und das Capital auf einen dieser Artikel an, und zwar so exclusiv, dass sehr oft der Mangel an Nahrungsmitteln fühlbar wird, welche sparsam, theuer und schlecht sind. Para und Amazonas exportiren z. B. Kautschuk und Cacao; Maranhao Baumwolle und Reis; Pernambuco Baumwolle und Zucker; Parahyba und Rio grande de Norte Baumwolle und kleine Mengen von Zucker; Bahia Baumwolle, Zucker und Taback; Alagoas und Sergipe Zucker; Rio de Janeiro und S. Paulo Kaffee und wenig Zucker; Parana Mattethee; Santa Catharina und Espirito Santo haben keinen einzigen besonderen Artikel von grosser Bedeutung und exportiren nur verschiedene Artikel für den Küstenhandel; Minas Geraes versieht den Markt der Hauptstadt mit Rindvieh, Schweinen und deren Producten, mit Käse und Taback; Goyaz und Matto Grosso kämpfen mit der Entfernung und Schwierigkeit des Transportes, so dass ihre Exportation sich nur auf Gold und Diamanten beschränkt, so wie ein wenig Ipecacuanha; Ceara und Rio Grande do Sul, beide hauptsächlich zur Viehzucht geeignet, exportiren die Producte derselben, ohne einen Fabrikationszweig damit zu verbinden, und es scheint unglaublich, dass ein Land, welches Millionen von Rindvieh züchtet, Butter und Käse von fremden Ländern importirt.

Die Eintheilung der Ausstellung geschah in 5 Gruppen, deren jede eine besondere Jury zur Beurtheilung der Gegenstände hatte; da aber der Zweck dieses Berichtes nur ein kleiner Beitrag für's Archiv ist, so werde ich nur die mannigfaltigen natürlichen Producte, welche

Digitized by Google

den immensen Naturreichthum Brasiliens beweisen, anführen.

In der ersten Gruppe sind bemerkenswerth die aus den Provinzen S. Paulo und Rio Grande do Sul ausgestellten und dort fabricirten Weine, welche von der *Americana* benannten Traube bereitet waren. Dieselbe gedeiht in Brasilien ausgezeichnet und giebt jährlich zwei Ernten, so dass für die Weinproduction gute Aussicht vorhanden ist. Der Geschmack des Weines schwankt zwischen Madeira- und Malagawein.

Verschiedene hier cultivirte Theesorten, worunter besonders ein Perlthee aus dem Bezirk Marianna, Prov. Minas, welcher von sehr gutem Arom und feinem Geschmack. Der Divisionschef Abren brachte die ersten Theepflanzen nach Brasilien, wo sie im botanischen Garten angepflanzt und später von dort nach der Provinz S. Paulo versetzt wurden; derselbe verspricht schon in kurzer Zeit ein lucrativer Handelsartikel zu werden.

Holzproben waren in so grosser Menge vorhanden, dass man mit den Namen derselben einige Seiten füllen könnte, wovon allein 300 Arten der herrlichsten Nutzhölzer; leider fehlte allen die wissenschaftliche Benennung.

Kautschuk war in den verschiedensten Zuständen und Formen repräsentirt.

Gewürznelken in Valença, Prov. Rio de Janeiro cultivirt, so wie cultivirte mexikanische Vanille von vorzüglicher Qualität, und Vanille von Matto Grosso.

Cacao, besonders die am Rio Madeira etc. wachsende, wo in der Regenzeit die Stämme lange Zeit fusstief unter Wasser stehen, ohne das Geringste zu leiden.

Toncobohnen (*Dipterix odorata*), *Cumaru*, wovon manchmal an 10 bis 12 Centner jährlich aus den Wäldern nach der Hauptstadt von Para gebracht werden, bis jetzt noch nicht cultivirt.

Pichurim. Nectandra Puchury. Puxiry, wovon der Baum *Igapó* genannt wird. Die Früchte werden in der Regenzeit gesammelt; das Pericarpium lässt man verfau-

Digitized by Google

len, wäscht dann die Samen und trocknet dieselben auf einer Bastmatte in weiter Höhe über schwachem Feuer. Man exportirte davon im Jahre 1830 an 38,400 Pfund, und im Jahre 1861 nur 1824 Pfund, wovon die Arroba (32 Pfd.) für 7 Milreis verkauft wurde.

Guarana, von *Paullinia sorbilis* bereitet, war in den verschiedensten Formen von der Provinz Alto Amazonas, besonders aus dem District Maués eingesandt, wo dasselbe folgenderweise bereitet wird: Die noch nicht ganz reifen Samen werden mit Hülfe des Wassers vom Pericarpium befreit, bei einem schwachen Feuer geröstet, dann fein gestossen und mit ein wenig Wasser die nöthige Consistenz gegeben, um Stangen, Bröde, Figuren u. s. w. davon zu formiren. Es wird nur wenig in der Provinz consumirt, das meiste wird nach Para und Matto Grosso exportirt und sehr gesucht von den Händlern aus Bolivia, so dass öfters dasselbe gar nicht vom Innern nach der Meeresküste gelangt. Im Jahre 1830 wurden 40 Arrobas und im Jahre 1860 200 Arrobas exportirt, der Preis ist gewöhnlich für 32 Pfund = 30—32 Milreis (1 Milreis = 22 Sgr.).

Aus den nördlichen Provinzen war ferner noch eine grosse Anzahl von brasilianischen Droguen eingesandt, leider fehlt den meisten die wissenschaftliche Benennung, z. B.

Area oder brasilianischer Salep, als Ersatz der Salepwurzel; *Castanhas de macaco* oder *C. de seyru*, essbare Früchte; *Casca de Marupa*, officinell; *Carajuru*, Farbestoff.

Fructos de sabonete. Ersetzt die Seife. Die Früchte werden von den Hirschen als Lieblingsfutter sehr gesucht.

Azeitona brava. Ein grosser Baum, welcher in Menge an den Ufern des S. Francisco wächst; die Früchte geben viele Procente eines ausgezeichneten Oeles.

Arselina oder *Espelina.* Die Wurzel der Pflanze wurde von Dr. Faivre mit vielem Erfolg gegen hysterische und nervöse Leiden, so wie gegen Epilepsie angewandt. Bei

Digitized by Google

dem Volke gegen den Biss aller giftigen Schlangen, mit Ausnahme der *Crotalus Cascarella*, in grossem Ruf. Man giebt dieselbe in Pulver in der Dosis bis zu 18 Gran, dreimal täglich, progressiv steigend, indem man mit zwei Gran anfängt.

Camapu. Eine zu den Solaneen gehörende Pflanze. Die Wurzel im Decoct, 1 Unze zu 1 Pfd. Wasser, alle Stunden 1 Kelchglas; ist von ausgezeichneter diuretischer Wirkung und wird vielfach gegen Wassersucht angewandt.

Caua. Die Wurzelrinde des Baumes in Infusion von 1 Unze zu 1 Pfd. Wasser, stündlich ein Kelchglas als Febrifugum. Das Decoct einer Unze Wurzel mit 6 Unzen Wasser als Purgans; in schwächerer Dosis soll es antiscorbutisch wirken.

Tipi. Die Pflanze gegen Syphilis und in der Pockenkrankheit.

Barrigudinha. Wird benutzt als Emmenagogum und Antisyphiliticum.

Bordao de velho. Die Bohnen des Baumes sind aromatisch und werden als Wundmittel, so wie gegen Ophthalmien benutzt.

Mucunan. Schlingpflanze, wovon die Bohnen zur Zeit der Hungersnoth als Nahrungsmittel benutzt werden.

Caruata da mata, die ganze Pflanze. Soll ein gutes Wurmmittel sein.

Corisco. Die Wurzel des Strauches gegen Schlangenbiss.

Liga-liga. Die Wurzel des Strauches zerquetscht ist ein balsamisches Wundmittel.

Coronha-criz. Die Bohne als Adstringens und Ersatz der Galläpfel.

Mulungu. Die Rinde ist narkotisch, als Decoct äusserlich und innerlich zur Beruhigung der rheumatischen Schmerzen.

Muçambé. Die Wurzel wirkt diuretisch, ebenso zur Heilung der Hernien.

Ortiga branca. Das Infusum der Blätter ist ein sehr energisches Diureticum.

Digitized by Google

Perrichil. Eine Pflanze, welche auf den vom Meere überschwemmten Landstrecken der nördlichen Provinzen wächst und in der Asche 50 Proc. Soda enthalten soll.

Batala de teju oder *tiu-assu.* Gutes Drasticum und gegen Syphilis empfohlen.

Arvore de lacre. Aus der Rinde dieses Baumes soll ein Harz fliessen, welches den Schellack ersetzt.

Mutamba-Rinde. Schleimig und leichtes Adstringens. Der damit bereitete Syrup ist officinell gegen Brustaffectionen. Von *Gnazuma ulmifolia L.*

Patchouly von Para. Die Wurzel giebt ein sehr wohlriechendes Destillat.

Cipo cheiroso und *Pipirioca,* so wie *Curimbo,* sämmtlich Schlingpflanzen, welche als wohlriechende Räuchermittel benutzt werden.

Hiapua oder *Mandiocca do mato.* Aus der Wurzel wird Stärkemehl bereitet.

Muirapiuma. Die Wurzel des Strauches ist ein grosses Excitans und eins der energischesten Aphrodisiaca; auch mit Erfolg gegen Lähmungen angewandt.

Caaixiu. Das Infusum der Blätter gegen Asthma.

Marupa-miry. Das Infusum der Wurzel des Strauches gegen Diarrhöe.

Marapuy. Die Rinde dieses Strauches ist ein ausgezeichnetes beruhigendes Mittel; gegen Erbrechen und chronische Diarrhöen. Die frische Rinde als Wundmittel.

Caferana. (*Tachia guyanensis*). Die Wurzelrinde des Baumes ist eines der besten Mittel gegen intermittirende Fieber.

Gapuy. Wurzel eines Strauches. Man macerirt dieselbe mit Wasser und vermischt das sich absetzende Pulver mit reinem Wasser gegen Opthalmien.

Jurupary-pirera. Die Rinde des Baumes als Räucherung gegen Kopfschmerz.

Parica-angico. Die Infusion der Rinde und Knospen als mächtiges Auflösungsmittel.

Mulungu-mery, auch *Guandu* oder *Tento.* Die Samen

Digitized by Google

dieser Schlingpflanze werden scharf getrocknet, gepulvert, und mit Wasser vermischt, äusserlich gegen Augenentzündungen angewandt.

Cipo-catinga. Schlingpflanze, womit die Indianer die Arzneitränke würzen.

Batata meiru. Die Knolle wird nicht allein als Nahrungsmittel, sondern auch zur Heilung der *Opilaçao* (*Chlorosis tropic.*) benutzt.

Brandao. Die Wurzel als Abführmittel und gegen Syphilis.

Rabo de tatu. Die Zwiebel einer Parasitpflanze (wohl *Amaryllis*), von welcher ein excellenter vegetabilischer Leim bereitet wird; ebenso die *Pacova paulistan.*

Broma. Das Kraut als purgirender und reinigender Thee.

Camassum. Der Thee der Blätter gegen Kolikschmerzen.

Cruapé. Die Wurzel dieser Schlingpflanze als Emmenagogum.

Cacubim. Die Wurzel und Rinde des Baumes gegen rheumatische Schmerzen und gegen Syphilis.

Catota. Eine mit Stacheln besetzte Schlingpflanze, deren Früchte gegen Magenschmerzen benutzt werden.

Cipo-embe-curuba. Die Wurzel der Schlingpflanze ist aromatisch; ebenso die von *Cipo-embe-molle.*

Gito. Die Frucht, Rinde und Wurzel dieses Baumes sind drastisch.

Gerico. Pflanze, welche auf den Steinen der Flüsse wächst; gegen Asthma, so wie ein Diureticum und Febrifugum; $^1/_2$ Unze zu 1 Pfd. Infusum. Tassenweise.

Japaranduba. Die Rinde dieses Baumes wird gegen rheumatische Schmerzen angewendet.

Tapojava. Gegen bösartige Fieber und Harnbeschwerden.

Von den Bastpflanzen sind die bemerkenswerthesten von den Bäumen *Tury, Castanha de Maranhao, Uassima* und den Palmen *Tucum* und *Muriti,* so wie besonders

Digitized by Google

von *Caraua*. Die Pflanzenwolle liefernden Bäume sind in grosser Menge angeführt, doch kein einziger mit dem wissenschaftlichen Namen, ausser den in meiner Sammlung befindlichen, worauf ich später zurückkommen werde. Interessant sind unstreitig

die fetten Oele und Balsame.

Ausser den schon bekannten Oelen von *Elaeis guyanensis* = *Oleo de dende* und von *Cocos nucifera* = *Azeite de coco*, waren folgende bemerkenswerth:

Oleo de andiroba. Carapa guyanensis. Meliaceae. Dieser Baum ist in Para sehr häufig. Das aus den Früchten gewonnene Oel ist ausserordentlich bitter, von gelblicher Farbe und eigenthümlichem Geruch. Giebt von allen Oelen das vorzüglichste Licht. In der Heilkunde wird es nur äusserlich angewandt, mit gutem Erfolg besonders gegen Infarcten der Leber und Milz, so wie auf gefährliche Wunden, um den Tetanus zu verhüten, wo es ganz heiss applicirt wird.

Oleo de assahy. Aus den Früchten von *Euterpe oleracea*. Ist von dunkelgrüner Farbe und schwach bitterem Geschmack.

Oleo de bacaba. Oenocarpus bacaba. Von hellgrüner Farbe und ersetzt im Haushalte das Olivenöl.

Oleo de castanha. Aus den Samen von *Bertholletia excelsa*. Von hellgelber Farbe und hat den eigenthümlichen Geschmack des Samens (der Paranuss); frisch ersetzt es das beste Olivenöl, wird aber sehr leicht ranzig.

Oleo de cumaru. (Pichuryöl; Tonkabohnenöl). Aus den Bohnen von *Dipterix odorata*. Hellgelbes Oel von starkem, angenehmem Geruch. In der Heilwissenschaft wird es gegen Ozaena und Mundulcerationen benutzt.

Oleo de jubati. Sagus taedigera. Durch Auspressen der Fruchtpulpe gewonnen. Das Oel ist von rother Farbe und sehr bitterem Geschmack.

Oleo de mucaja. Aus der Frucht von *Ocrocomia sclerocarpa*. Ein festes, gelbgefärbtes Oel; wird im Haushalte benutzt.

Digitized by Google

Oleo de pataua. Oenocarpus pataua s. O. distichius. Durch Kochen der zerkleinerten Nüsse erhalten; ist hellgelb, durchscheinend und fast geruchlos. Wird als Ersatz des Provenceröls in der Küche benutzt.

Oleo de piquia. Caryocarpus brasiliensis. Aus der Fruchtpulpe durch Pressung gewonnen. Bildet ein festes, weisses Oel, von eigenthümlichem Fruchtgeschmack.

Oleo de Seringa. Siphonia elastica. Aus den Samen des Kautschukbaumes durch Auspressen erhalten; bildet ein bräunliches, klares, fast wie alter Portwein aussehendes Oel; trocknet nicht so schnell als Leinöl und könnte mit Vortheil zur Typographie benutzt werden.

Oleo de Macucu. Aus den Früchten des Macucubaumes durch Kochen extrahirt. Wird zum Bemalen der Cuias benutzt.

Balsame.

Oleo de humiri. Humirium balsamiferum. Durch Incision der Rinde freiwillig ausfliessend. Ein klares, transparentes, sehr angenehm aromatisch riechendes Fluidum. Wird zur Heilung der Metrorrhagien angewandt, so wie auch vielfach in der Parfümerie benutzt.

Oleo de Jacaré. Colophyllum brasiliensis. Dieser Baum wächst in Alto Amazonas in grosser Menge, wo der Balsam durch Incision sehr reichlich ausfliesst; ist von dunkelgrüner, fast schwarzer Farbe und besitzt einen starken, unangenehmen Geruch; wird statt Theer zum Kalfatern der Kähne benutzt.

Oleo de Tamaquare. Durch Verwundung der Rinde eines grossen Urwaldbaumes. Das Volk wendet diesen Balsam mit gutem Erfolg äusserlich gegen Herpes, Psoriasis und rheumatische Schmerzen an.

Die natürlichen Emulsionen, sogenannten Milchsäfte, welche die Brasilianer *Leite* oder *Seivas leitosas* nennen, waren in ziemlicher Anzahl repräsentirt, z. B.

Leite de assacu oder *uacacu. Hura brasiliensis.* Ein kolossaler Baum, welcher in Para sehr häufig ist. Die Milch wird durch Einschnitte erhalten, ist etwas consi-

Digitized by Google

stent und von weisslicher Farbe. Sie wirkt irritirend, auf die Haut applicirt selbst Ulcerationen verursachend; innerlich in grösserer Dosis von tödtlicher Wirkung, in kleiner Dosis tropfenweise wirkt sie brechenerregend und drastisch, so wie auch anthelmintisch. Die Fischer benutzen dieselbe, so wie noch öfter die frische zerstossene Rinde zur Betäubung der Fische, welches aber von der Behörde verboten ist.

Leite de borracha oder *seringa. Siphonia elastica.* — Kautschukmilch. Dieselbe ist dünnflüssig, schneeweiss. Man benutzt dieselbe in den nördlichen Provinzen bei Behandlung der Brüche und verschiedener Drüsenaffectionen, so wie als Pflaster gegen Gicht.

Leite de pepina do mato. Ambelania. Ein kleiner, in den nördlichen Provinzen sehr häufig wachsender Baum. Wird innerlich als Calmans, äusserlich gegen Gliederschmerzen in gleicher Eigenschaft angewandt, uud besitzt beim Volke den Ruf eines Specificums gegen Dysenterie.

Leite de sucuba. Plumeria phagadaenica. Wird innerlich in der Dosis von $^1/_2$ bis 1 Drachme mit Kaffee oder Ricinusöl gegen Würmer gegeben; als topisches Heilmittel gegen Hautaffectionen und Warzen, so wie als Pflaster gegen Gelenkrheumatismus.

Leite de maçaranduba. Achras paraensis. Die Milch ist weiss und coagulirt in 24 bis 30 Stunden, wo sie dann grosse Aehnlichkeit mit Gutta percha besitzt, selbst in ihren Eigenschaften. Der Genuss der Milch, selbst in sehr verdünntem Zustande, verursacht Diarrhöe.

Leite de murure oder *Mercurio vegetal.* Ein zu den Rubiaceen gehörendes Gewächs. Die etwas röthlich gefärbte Milch ist ein actives Stimulans, welches auf das Muscular- und Nervensystem sehr energisch einwirkt und Ruf als Aphrodisiacum, doch besonders als antisyphilitisches Heilmittel hat. Die Wirkung nach Genuss derselben ist eine copiöse Diaphorese, zuweilen mit wässerigen Evacuationen und vielen Schmerzen an der Wirbelsäule entlang, so wie in allen Muskeln und Articulationen.

Digitized by Google

Leite de murupica. Extrahirt aus einem kleinen Baume. Dieselbe wird in Cameta mit grossem Erfolg als Gegengift bei Verletzungen mit den giftigen Stacheln des Rochens, ferner zur Heilung von Wunden und Drüsenverhärtungen angewandt.

Leite de sorva. Von einer Pflanze, wahrscheinlich einer *Asclepiadee*, abstammend. Wird von den Indianern am Rio Negro vielfach als Kitt benutzt.

Leite de Quaximduba. Ein ausgezeichnetes Anthelminticum.

Leite de Umery. Ein aromatisch riechender Milchsaft.

Ferner noch Milch von *Amapa, Caimbe, Jacare-uba, Bacury, Jacataca* und *Muiratinga.*

Von den ätherischen Oelen war bemerkenswerth das *Oleum sassafraz* von *Nectandra cymbarum.* Ist von gelber Farbe, sehr angenehmem, intensiv aromatischem, schwach fenchelartigem Geruch. Von anfänglich süsslichem, später scharfem Geschmack; hat 1,094 spec. Gewicht. Mit Salpetersäure sich schön roth färbend; durch Alkalien keine Veränderung. In der Heilkunde gegen Rheumatismus angewandt.

Harze und Gummata.

Resina de almecega. Pistacia lentiscus. Aus Amazonas, Ceara und Rio Grande do Sul. Ein gelbliches, etwas zähes Harz von schwachem Geruch.

Resina de angico. Pitecolobium. Gegen Lungenkrankheiten und Heiserkeit, besonders ein davon bereiteter Syrup gegen Haemoptisia.

Benjoim. Benzoes. Von einem Baume *Styrax.* Dasselbe soll in jeder Hinsicht die officinelle Benzoë ersetzen.

Das schon vielfach bekannte Jatobaharz, der brasilianische Copal von *Hymenaea*, war in verschiedenen Sorten vorhanden.

Breo de Anani. Von einem grossen Baume, welcher vielfach an den Ufern der Flüsse in der Provinz Alto Amazonas wächst; 1 Arroba (32 Pfund) wird für circa

Digitized by Google

1½ Thlr. verkauft. Das Harz wird, nachdem es aus dem Baume geflossen, mit dem Safte der Blätter von *Batata*, einer Convolvulacee, gemischt, damit es zäher und nicht brüchig wird, wo es dann die meiste Anwendung zum Kalfatern der Kähne findet. Wird auch gerühmt als Räucherung gegen Kopfschmerzen.

Breo de sapo oder *Cunauaru-icica*. Den dieses Harz liefernden Baum findet man nur in Sümpfen. Wird als Räucherung gegen Kopfschmerzen benutzt.

Resina de Jauara-icica. Ein etwas zähes, dunkelfarbiges, durchscheinendes Harz, von starkem Geruch. Wird statt Pech benutzt.

Resina de lacre. Von dem Baume gleichen Namens; ist gelblichweiss, ein wenig zähe, geruch- und geschmacklos. Man benutzt dasselbe zur Bereitung des Siegellacks.

Breo branco. Weisses, etwas zähes Harz von schwachem Geruch und scharfem Geschmack; mit dem Oele von *Andiroba* wird ein Pflaster bereitet, welches als *Emplastrum maturans* officinell ist

Meine Sammlung, welche aus den verschiedensten brasilianischen Naturproducten und daraus erzielten analytischen Producten bestand, habe ich in einem kleinen Werke in portugiesischer Sprache publicirt und werde dasselbe in deutscher Sprache als Fortsetzung dieses Aufsatzes senden.

Die mineralogische Sammlung zeigte den ungeheuren Reichthum Brasiliens und waren so zu sagen sämmtliche mineralogische Erzeugnisse der Welt vertreten, z. B. aus der Provinz Minas Geraes: Eisenalaun, Schwefelantimon von Ouro Preto, Anthracit, Aragonit von Morro velho, Arsenik von Ouro Preto, Asbest von Caethé, Beryll, Wismuth von S. Miguel und körniges Wismuthoxyd von Rio de Pedras, Zinnober von Corrego Trepuy, kohlensaures Bleioxyd von Melancias, Chromblei von Goiabeira, Kobalt aus Antonio Pereira, kohlensaures Kupferoxyd mit Galenum in Melancias, Cymophan von Itabira do Campo, Cyanit von Ouro Preto, Schwefel von Antonio Pereira,

Digitized by Google

Smáragde von Minas Novas, körniges Zinnoxyd von Rio das Velhas, Euklas von Cachambu, Eisenerze der verschiedensten Art, wovon bekanntlich die Provinz einen enormen Reichthum besitzt, Granaten von Parahybua, Graphit von Barreiras, Amethyste, Jaspis von Sabara, Limonit von Antonio Pereira, Salpeter von Tamandua und von Piumby und Diamantina, Bleierz, schwefelsaures Eisenoxydul, Titan von Corrego Mangala, Topase von Itabira do Campo, Turmaline von Cachoura do Campo, Golderze von den verschiedensten Orten.

Aus der Provinz Bahia: Eisenalaun von Jequitinhonha, rothen Marmor von Ilheos, Pyrolusit von Nazareth.

Aus der Provinz Ceara: Kohlensaures Natron von Serra grande, Kreide von Crato, Kaolin von Batateira, bituminöser Kalkschiefer von Serra de Araripe.

Aus der Provinz Maranhao: Hydraulischer Kalk von Ajucum, Kreide von Grajahu, bituminöser Thonschiefer von Chapada.

Aus der Provinz Mato Grosso: Kohlensaures Kupfererz von Jouru.

Aus der Provinz Parana: Jade von Guarapuava.

Aus der Provinz S. Paulo: Anthracit von Itapetininga, Steinkohle ebendaher, Magneteisen von Ipanema, bituminöser Schiefer von Pirapora.

Aus der Provinz Rio Grande do Norte: Magneteisen von Oppodi, Kreide von Natal.

Aus der Provinz Rio de Janeiro: Kalksteine von Cantagallo etc., Kaolin von Nitheroy, Marmor von der Parahyba-Campos.

Aus der Provinz Santa Catharina: Steinkohle von Arroio das Palmeiras, von Passa Dous und von Laguna, bituminöser Schiefer von Morro di Taio und S. Gabriel, schwefelsaures Natron von Itajahy.

Aus der Provinz S. Pedro: Agate von Rio Pardo und von Pirapo, Barytina von Caçapava, Basalt von Serra do Roque, Steinkohlen von Capellinha de Campane, Curral Alto, Herval, Sandy, Serra do Roque und aus der Mine von Ricardo, kohlensaures Kupfererz von Curral Alto.

(Fortsetzung folgt.)

Cantagallo, im Februar 1863. *Theodor Peckolt.*

Digitized by Google

III. Monatsbericht.

Quantitative Bestimmung der Stärke.

Man digerirt die stärkemehlhaltige Substanz, nachdem man sie vorher getrocknet hat, mit einer alkoholischen Kalilösung bei 110°, welche man durch Auflösen von 5—6 Th. festen Kalihydrats in 94—95 Th. möglichst absoluten Alkohols bereitet. Die Digestion geschieht entweder in zugeschmolzenen Glasröhren oder in einem luftdicht verschliessbaren Gefässe aus Silber; sie dauert 18 bis 30 Stunden. Auf 2—3 Grm. der getrockneten Substanz nimmt man 25—30 Grm. Kalilösung; durch diese Operation gelangen nach und nach alle Proteinsubstanzen in eine in Alkohol oder Wasser lösliche Verbindungsform, gleichzeitig werden alle Fette verseift und eben so wie der Zucker, das Dextrin etc. in einen Zustand versetzt, dass sie sich nachher leicht durch Wasser oder Akohol auswaschen lassen. Endlich geht auch ein Theil der in den Pflanzensubstanzen enthaltenen mineralischen Säuren in die Lösung über. Die Stärkemehlkörner erfahren hierbei weder qualitativ noch quantitativ eine Veränderung. Dasselbe gilt von der Cellulose und einigen anderen Stoffen, (Cuticularsubstanz, Schleim, einige Salze, Kork etc.), das Ganze aber ist in einen solchen Zustand der Auflockerung versetzt, dass die weiter anzuwendenden Agentien leicht und schnell zur Wirkung gelangen. Nachdem die Digestion vollendet ist, filtrirt man. Enthalten die Pflanzenstoffe viel Oel, so wird heiss filtrirt, dann mit heissem absoluten Alkohol, später mit kaltem gewöhnlichen Spiritus und endlich mit kaltem destillirten Wasser ausgewaschen, bis dieses nichts mehr auflöst. Bei schleimhaltigen Samen fügt man dem Auswaschwasser 8 — 10 Proc. Weingeist hinzu. Der getrocknete Rückstand auf dem Filter wird entweder mit einer 5procentigen wässerigen Salzsäure erhitzt oder mit einem concentrirten Malzauszuge bei 56° digerirt, bis alle Stärke in Zucker umgewandelt ist. In beiden Fällen braucht man den gut ausgewaschenen

Digitized by Google

Rückstand nur zu wägen und den Verlust als Stärke zu berechnen. Den kleinen Fehler, welchen man bei Anwendung von Salzsäure dadurch begeht, und dies gleichzeitig etwas von den noch vorhandenen mineralischen Substanzen auflöst, kann man vernachlässigen, oder man dunstet den zuckerhaltigen Auszug ein, verbrennt im Platinschälchen und bestimmt die Asche. Bei Anwendung von Malzauszug wird nur die Stärke gelöst. Will man die Differenzbestimmung umgehen und den Stärkegehalt aus dem gebildeten Zucker entweder durch Reduction mittelst Kupferoxyds oder durch Gährung bestimmen, so muss natürlich Salzsäure (Schwefelsäure oder Oxalsäure) angewendet werden. Bei schleimigen Substanzen wendet man zur Ausziehung des Stärkmehls eine concentrirte Kochsalzlösung an, der man etwas Salzsäure zusetzt; das darauf vorzunehmende Auswaschen geschieht mit weingeisthaltigem Wasser. Nach dieser Methode hat Dragendorff folgende Bestimmung ausgeführt.

A. Verlust beim Trocknen. B. Verlust bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung. C. Stärke. D. Cellulose, Kork, Lignin, Cuticula, Schleim und Mineralstoffe.

	A.	B.	C.	D.
Weizen	13,2	18,7	59,5	8,6
Weizenmehl	15,8	12,6	68,7	2,9
Roggen	11,0	23,2	59,7	6,1
Hafer	11,9	22,1	46,6	20,4
Gerste	11,5	23,5	57,5	7,5
Thimothesamen	12,6	29,9	45,0	12,5
Reis (geschält)	13,3	17,1	61,7	7,9
Erbsen	5,0	34,2	37,3	23,5
Bohnen (weisse)	16,7	45,1	33,0	5,2
Kleesamen	10,8	60,0	10,8	18,4
Leinsamen	7,6	46,1	23,4	22,9
Senfsamen	8,5	51,5	9,9	30,5
Rapssamen	5,8	63,5	8.6	21,1
Teltower Rüben, trockene Substanz	—	79,8	9,5	10,4
Kartoffeln, trockene Substanz	—	31,6	62,5	5,9

(*Pharm. Zeitschr. f. Russland. 1862.* — *Chem. Centrbl. 1862. Nr. 33.*) *B.*

Ueber die Stärke in unreifen Früchten.

Die vielfache Annahme, dass man in den unreifen Früchten durch unsere bekannten Mittel, das Jod und das Mikroskop, keine Stärke nachweisen könne, ist von Payen entkräftet worden. Im Nachfolgenden zeigt derselbe, dass diese Nachweisung selbst in den verschiedensten Theilen

Digitized by Google

derselben Frucht und zu allen Zeiten der Entwickelung, ja selbst beim Eintritt der Reife leicht gelingt. Man schneidet eine dünne Scheibe parallel zur Achse der zu untersuchenden Frucht ab, bringt diese augenblicklich in Wasser, um die Wirkung der Luft auf die sich färbenden Substanzen zu verhindern und alle löslichen Stoffe zu entfernen, welche Jod absorbiren könnten.

Nachdem man vollständig mit Wasser ausgewaschen hat, legt man die Scheibe in eine wässerige, schwach mit Alkohol versetzte Jodlösung während 1 — 2 Stunden, bis sich die Färbung zeigt.

Auf solche Weise präparirte Scheiben von Aepfeln, Birnen, Quitten im ersten Viertel und in der Hälfte ihrer Entwickelung zeigen eine sehr intensive blaue und violette Färbung, ein Beweis für die reichlichen Stärkeablagerungen unter der Epidermis, dann im ganzen Zellgewebe des Pericarpiums etc.

Bei Beobachtung der Stärke eines halbreifen Apfels unter dem Mikroskop zeigte sich, dass unter diesen Stärkekörnern viele gruppenweise zu 2 oder 3 vereinigt sind. Payen sah bei Birnen, dass bei herannahender vollkommener Reife Stärkekörner nahe dem Fruchtstiel und im grössten Theile des Pericarpiums vollständig verschwanden, während sie sich noch nahe der Epidermis und nahe dem Kernhaus zeigten.

Aehnliche Beobachtungen machte derselbe an Quitten, und besonders schön, wenn durch Alkohol vorsichtig die grosse Menge gelber Substanz entfernt worden war, welche sie enthalten.

Schon früher hat Payen nachgewiesen, dass der Entstehung der grössten Menge Zucker in den Stengeln und Blättern der jungen Zuckerrohrpflanzen eine Bildung von Stärke vorangeht. Hier scheint aber die Stärke nur secernirt zu werden, um nacheinander aus einem Gewebe ins andere überzugehen und dann den bleibenden Zustand der Cellulose anzunehmen.

Schliesslich bemerkt Payen noch, dass so leicht und einfach die angegebenen Versuche zur Nachweisung der Gegenwart, so wie der Veränderungen und der Menge der Stärke in den Pflanzenzellen sind, sich dabei doch immer beobachten lasse, dass durch die gefärbten oder färbenden Stoffe und durch die stickstoffhaltigen Körper die Reaction vereitelt werden kann. Eine andere Ursache zu Irrungen könne endlich in einer speciellen Eigenschaft der Stärke selbst liegen, wenn sie z. B. in sehr kleinen Körnern zu-

Digitized by Google

sammengehäuft vorkommt, wo sie dann fähig ist, das Jod, welches die Substanz violett färbt, freiwillig wieder abdunsten zu lassen. Dies ist z. B. bei der Stärke der Cacao der Fall, die von geschickten Chemikern verkannt worden ist, obwohl ihre Menge 10 Proc. der entschälten Bohnen beträgt.

Diese Eigenthümlichkeit der normalen Cacaostärke erleichtert die Auffindung von gewöhnlicher Stärke in Cacaopräparaten, indem die gewöhnliche Stärke die blaue Färbung behält. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 86. 8.*)

B.

Ueber den in den sauren Früchten enthaltenen Zucker

hat H. Buignet eine schätzenswerthe Arbeit im *Compt. rendu, Bd. 51. 894* in folgenden 14 Sätzen veröffentlicht:

1) Die sich gewöhnlich in den sauren Früchten vorfindende Zuckerart ist Rohrzucker ($C^{12}H^{11}O^{11}$), welcher durch seine Eigenschaften und sein Drehungsvermögen mit dem aus dem Zuckerrohr und den Runkelrüben gewonnenen identisch ist.

2) Während des Reifens der Früchte ändert sich dieser Zucker allmählich in Invertzucker ($C^{12}H^{12}O^{12}$) um, welcher zufolge seiner Eigenschaften und seines Drehungsvermögens mit dem durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten auf Rohrzucker gebildeten identisch ist.

3) Untersucht man den Zucker zur Zeit der vollständigen Reife, so findet man ihn in den verschiedenen Früchten verschieden zusammengesetzt, indem er bald nur aus Invertzucker, wie in den Weintrauben, den Johannisbeeren, den Feigen, bald aus einem veränderlichen Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker, wie in den Ananas, Aprikosen, Pfirsichen, den Aepfeln, Birnen etc. besteht.

4) Der Grund dieser Verschiedenheiten liegt nicht in der Sauerheit der Früchte. Die Erfahrung beweist, dass die organischen Säuren nach Verhältniss ihrer relativen Menge, des Zustandes ihrer Verdünnung und der niedrigen Temperatur, bei der sie wirken, nur eine geringe umwandelnde Wirkung auf den Rohrzucker haben. So enthält die Citrone, die so sehr sauer ist, mehr als $^1/_4$ ihres Zuckers als Rohrzucker, während die Feige, welche kaum sauer ist, nur Invertzucker enthält. Ebenso findet sich in dem Zucker der Aprikose, Pfirsiche etc. gegen 70 Proc. Rohrzucker, während sich nicht eine Spur

Digitized by Google

davon in den Weintrauben und Kirschen findet, deren Säure doch sehr gering ist.

5) Die Verschiedenheiten, welche die relativen Mengen dieser beiden Zuckerarten darbieten, scheinen durch den Einfluss einer stickstoffhaltigen Materie hervorgerufen zu werden, welche die Rolle eines Glycose bildenden Fermentes spielt, ähnlich dem von Berthelot neuerdings aus der Bierhefe gewonnenen.

6) Vergleicht man die Wirkung der Säure und des Fermentes in demselben Fruchtsafte, indem man in einem Theile desselben das Ferment durch Alkohol fällt, im andern die freie Säure durch kohlensauren Kalk neutralisirt, so zeigt sich, dass im ersteren Falle der Zucker längere Zeit keine merkliche Veränderung erleidet, während er im zweiten Falle vollständig umgewandelt wird, selbst nach Verlauf von 24 Stunden.

7) Zwischen dem Rohrzucker und dem Invertzucker findet eine so innige Verwandtschaft statt, dass man nur mit vieler Mühe sie von einander trennen kann. So verliert der Rohrzucker seine Krystallisirbarkeit, wenn mit ihm die geringste Menge Invertzucker vorkommt.

8) Man scheidet den Rohrzucker am besten nach dem von Peligot zur Analyse der Melasse angewendeten Verfahren aus den Früchten ab, indem man durch Kochen ein Kalksacharat erzeugt und dieses durch Kohlensäure zersetzt. Hierbei krystallisirt der Zucker häufig nicht und wird auch nicht in genügender Menge erhalten, wenn man nicht mehrmals mit Kalk behandelt und die syrupartige Lösung mit Alkohol auszieht, aus dem er sich abscheidet. Auf diese Weise erhielt Buignet den krystallisirbaren Zucker aus der Pfirsiche, der Aprikose, der Pflaume, dem Apfel etc.

9) Die reichliche Menge der in den Pflanzen vorhandenen Stärke lässt vermuthen, dass sie die eigentliche Quelle des Zuckers in den Früchten ist. Man kann sie aber weder durch das Mikroskop, noch durch Jodwasser in den unreifen Früchten nachweisen. Andererseits ist der Zucker, welcher aus Stärke durch künstliche Umbildungen entsteht, eine um 33^0 nach Rechts drehende Glycose, während der in den sauren Früchten vorkommende Zucker, entweder ganz oder theilweise invertirter Rohrzucker ist.

10) In den grünen Früchten ist ein Stoff enthalten, welcher Jod noch energischer absorbirt, als die Stärke, und damit eine farblose Verbindung bildet. Dieser Stoff

Digitized by Google

hat adstringirende Eigenschaften und scheint den meisten seiner Eigenschaften nach dem Tannin nahe zu stehen.

11) Fügt man dem Safte einer grünen Frucht so viel Jod zu, als er aufnehmen kann, so scheidet sich eine Verbindung von Jod und diesem adstringirenden Stoffe aus, welche nach dem Auswaschen mit verdünnten Säuren bei geeigneter Temperatur Zucker bildet.

12) Der aus dem Gerbstoff der Galläpfel durch verdünnte Schwefelsäure entstehende Zucker drehte nach Rechts, und zwar eben so stark wie die Glycose der Stärke. Der aus dem Gerbstoffe der grünen Früchte unter denselben Umständen entstehende Zucker drehte gleichfalls nach Rechts und ist identisch mit dem Stärkezucker.

13) In den grünen Bananen findet man stets viel Stärke und Gerbstoff, welche beide gleichzeitig abnehmen, so dass sich zuletzt keine Spur beider in den reifen Bananen vorfindet. Der an ihrer Stelle auftretende Zucker ist Rohrzucker.

14) Es besteht daher eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den künstlichen Methoden der Zuckerbildung aus Tannin oder Stärke und den Umwandlungen in der Natur.

Ebenso existirt eine sehr grosse Verschiedenheit zwischen dem zuckerartigen Stoffe der Früchte, je nachdem er sich unter dem Einflusse vegetativer Kräfte oder ohne diese gebildet hat, und der Versuch zeigt, dass der in vom Baume getrennten Bananen sich bildende Zucker nicht Rohrzucker, sondern Invertzucker ist. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 86. 8*). *B.*

Das Caramelan

lässt sich nach Gélis farblos erhalten, wenn man mit Stärkezucker operirt und das Product mit roher Knochenkohle behandelt. Dieses farblose Caramelan, ebenso wie das durch einige Spuren von Unreinigkeiten gefärbte Caramelan bilden keinen Zucker wieder, während das Glucosan unter dem Einfluss des Wassers und der Säuren wieder Zucker liefert. (*Gélis, Ann. de Chim. et de Phys. Août. 1862.*)

Damit stimmen Pohls Versuche, den Caramel wieder in Zucker zu verwandeln, d. h. Pohl hatte noch Glycosan in seinem sogenannten Caramel. (*Gélis ebendas.*). *H. Ludwig.*

Digitized by Google

Umwandlung des Zuckers in Mannit.

Die Ueberführung des Zuckers in Mannit gelingt, wie Ed. Linnemann berichtet, wenn man auf eine concentrirte Lösung von durch Schwefelsäure modificirtem Rohrzucker Natriumamalgam einwirken lässt. Die sogleich eintretende Wasserstoffentwickelung hört auf, sobald die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden ist. Nach vollendeter Reaction, die man durch äusseres Abkühlen mässigt, übersättigt man schwach mit Schwefelsäure, stumpft den Ueberschuss der letzteren mit Kreide ab und entfernt die Hauptmenge des Schwefelsäuresalzes durch Eindampfen, Krystallisiren und Zusatz von Alkohol. Aus der eingeengten Flüssigkeit setzt sich dann der Mannit in Krystallen ab.

Die Bildung des Mannits wird hier dadurch veranlasst, dass der frei werdende Wasserstoff an den Zucker tritt:

Zucker Mannit

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

(*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 136—140.*) *G.*

Identität von Melampyrin und Dulcit.

Nach den Versuchen von L. Gilmer ist das von Hünefeld in dem Kraut von *Melampyrum nemorosum* entdeckte und später von Eichler auch in *Scrophularia nodosa* und *Rhinanthus Crista galli* nachgewiesene Melampyrin und die aus Knollen von Madagascar dargestellte Dulcose (jetzt gewöhnlich Dulcit genannt) ein und derselbe Körper. Beide sind nach der Formel $C^{12}H^{12}O^{10}$ zusammengesetzt und besitzen dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 372—377*). *G.*

Aepfelsaure Magnesia.

Frickhinger fand in einem *Extractum Cardui benedicti* äpfelsaure Magnesia mit wenig äpfelsaurem Kalk, Das Extract war aus blühendem und getrocknetem Kraute bereitet.

Wahrscheinlich ist die Zusammensetzung der im Extract zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Beobachtern gefundenen Salze, als Salpeter, Chlorkalium, schwefelsaures Kali, schwefelsaurer Kalk, essigsaures Kali, verschieden je nach der Vegetationsperiode der Pflanze,

Digitized by Google

je nach dem Boden, worauf die Pflanze gewachsen ist, und je nach der Düngung, welche dieser Boden erhalten hat. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 11. Hft. 2.*) *B.*

Ueber das Vorkommen von Salzen und krystallinischen Stoffen in den Extracten.

Die Frage, welche krystallinische Salze können in Pflanzenextracten vorkommen, lässt sich schon a priori beantworten, wenn man bedenkt, welche Säuren, welche Basen und welche krystallisirbare indifferente Stoffe in den Pflanzensäften überhaupt vorkommen.

Unter den organischen Säuren kommen hauptsächlich folgende in den zur Extractbereitung dienenden Pflanzenstoffen vor: Oxalsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Baldriansäure, Chinasäure.

Unter den anorganischen Säuren: Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Diese Säuren sind theils frei in der Pflanze vorhanden, theils an Kali, Natron, Kalk, Talkerde und Ammoniak gebunden.

Unter den indifferenten krystallinischen Stoffen kommen hier in Betracht: Traubenzucker, Mannit, Inulin, Cubebin.

Im Folgenden will ich einige Pflanzenanalysen unter besonderer Berücksichtigung ihres Salzgehaltes aufführen:

Aus der Familie der Compositae (Synanthereae):

Artemisia Absinthium enthält nach Braconnat salpetersaures Kali, Chlorkalium und schwefelsaures Kali; nach Kunzemüller auch schwefelsauren Kalk.

Arnica montana Kali- und Kalksalze nach Weisenburg.

Cnicus benedictus schwefelsaures Kali, Chlorkalium, schwefelsauren Kalk nach Seltmann.

Inula helenium ausser dem Alantkampfer und Inulin, noch Kali-, Kalk- und Magnesiasalze nach John.

Taraxacum officinale schwefelsaures, phosphorsaures und salzsaures Kali und Kalk nach John; nach Waltl 12 Procent Inulin, auch Ammoniak und Schwefel nach Pleischl.

Digitized by Google

Aus der Familie der Umbelliferen:

Conium maculatum salzsaures Natron nach Battley; essigsaures Kali und Ammoniak nach Golding Bird.

Ligusticum levisticum essigsaures Kali nach Trommsdorff.

Aus der Familie der Solaneae:

Nicotiana Tabacum; nach Vauquelin Aepfelsäure, Essigsäure, salzsaures Ammoniak und Kali, Salpeter, kleesauren und phosphorsauren Kalk.

Hyoscyamus niger; Brandes fand im Samen phosphorsaure, äpfelsaure, schwefelsaure, salzsaure Kali-, Kalk- und Magnesiasalze.

Datura Stramonium; nach Brandes im Samen: essigsaures und äpfelsaures Kali und Kalk.

In Pflanzen anderer Familien:

Im *Acorus Calamus* fand Trommsdorff phosphorsaures Kali und Inulin.

Chinasaurer Kalk ist enthalten in *Cortex Chinae Huanuco*, Königschina, in der harten gelben China, in der rothen spanischen China nach Analysen von Pelletier und Caventou; auch in der gemeinen Loxa nach Carl Bucholz Sohn.

Die Coloquinten enthalten phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia nach Meissner.

Digitalis purpurea weinsaures Kali und kleesaures Kali nach Haase.

Fumaria officinalis Chlorkalium, weinsauren und schwefelsauren Kalk nach Merck.

Lignum guajaci äpfelsauren Kalk nach Trommsdorff.

Lignum quassiae, oxalsauren, weinsauren, salzsauren, schwefelsauren Kalk und auch Ammoniak. Bennerscheid in Brandes Archiv, Band 36. pag. 255.

Rad. Rhei oxalsauren Kalk.

Rad. valerian. Baldriansäure.

Was nun das Vorkommen der Salze in den Extracten selbst betrifft, so hängt dasselbe ab von der entweder zu dünnen oder zu trockenen krümeligen Consistenz derselben und auch, zumal was den Ammoniak- und Salpetersäuregehalt betrifft, von dem Alter der Extracte. So findet sich z. B. die mittelst der Realschen Presse bereitete *Mellago Taraxaci* wenige Wochen nach ihrer Bereitung

Digitized by Google

zu einer festen Masse von körnig krystallnisch abgeschiedenen milchsauren Kalk erstarrt; das ätherische Cubebenextract zeigt öfters wasserhelle grosse Krystalle von Cubebin; das kalt bereitete Chinaextract bietet hübsche Krystallisationen von chinasaurem Kalke dar. Hauptsächlich sind es die aus frischen Kräutern bereiteten Extracte, wie *Extr. Conii, Hyoscyami*, welche häufig Krystalle in ihrer Masse eingemengt enthalten; dann *Extr. Fumariae, Quassiae.* Bley fand in einem einige Jahre alten *Extr. Stramonii* spiessige Krystalle von salpetersaurem Kali, desgleichen im *Extr. Lactucae virosae*; im *Extr. hyoscyami* fand er würflige Krystalle von Chlorkalium. Auf altem *Extractum Helenii* scheiden sich zuweilen flockige Krystalle von Alantkampfer ab.

C. Zwenger hat das Dasein von Bernsteinsäure in dem Wermuthkraute nachgewiesen. Doch wird man ihre Salze wohl nicht im *Extr. Absynthii* krystallisirt finden, denn 40 Pfd. trockene Wermuthpflanzen geben kaum 1 Grm. freie Säure. Die Bernsteinsäure ist in der Pflanze an Kali gebunden; behandelt man Wermuthextract direct mit Aether, so erhält man keine Bernsteinsäure; unterwirft man es aber der trockenen Destillation, so lässt sich in den Destillationsproducten Bernsteinsäure nachweisen; dies deutet auf die Gegenwart von saurem bernsteinsauren Kali in dem Extract hin. (*Ann. der Pharm. XLVIII. pag. 122 — 125.*)

Manchmal mag sich wohl, wenn auch nicht krystallisirt, essigsaures Kupferoxyd in den Extracten befinden, selbst dann, wenn die Pflanze davon keine Spur enthält. Der ausgepresste Saft von *Lactuca sativa* z. B., selbst wenn er nur während einer Nacht und eines Tages im kühlen Laboratorium stehen bleibt, um sich abzusetzen, entwickelt gegen das Ende des Abdampfens reichlich Essigsäure. Wenn dann Kupferpfannen (schlecht verzinnte sind nicht besser) gebraucht würden, so würde freilich die Essigsäure gebunden, aber an Kupfer.

Zu dieser Art von Salzen gehört nun auch das schwefelsaure Zinkoxyd, welches Rückoldt in einem Extracte beobachtete.

Koehnke hat die Gegenwart von Bernsteinsäure in dem Safte der *Lactuca virosa* und *sativa* dargethan und zwar in der letzten Pflanze auf 100 Pfund frische *Lactuca sativa* 122 Gran; sodann noch 11 Drachmen ausgetrocknete Aepfelsäure; in 50 Pfund frische *Lactuca virosa*,

Digitized by Google

28 Gr. reine Bernsteinsäure und 3 Drachmen ausgetrocknete Aepfelsäure.

Ebenso bestätigte Koehnke einen Gehalt von Oxalsäure in *Lactucarium*, wodurch das Verhalten einer wässerigen Lösung des Lactucarium gegen einen wässrigen Opiumauszug, welcher dadurch gefällt wird, sich erklären lässt, es bildet sich nämlich alsdann oxalsaures Morphin oder Narcotin.

Meine eigenen mit Kromayer unternommenen Untersuchungen des Lactucariums haben die Existenz der Oxalsäure und des Mannits im Lactucarium ergeben. Oft blühen Krystalle derselben aus altem Lactucarium aus.

Extr. Fumariae, alt und trocken geworden, zeigte eine Efflorescenz von Chlorcalcium und Chlormagnesium, welche sich zu einander verhielten wie 6,949 kryst. CaCl und 4,746 kryst. MgCl.

Extr. Guajaci ligni war, wie Freiberg beobachtete (*Archiv d. Pharm. Bd. 49.*) durch Alter grobkörnig geworden und verdankt diese Beschaffenheit der Gegenwart von Chlorkaliumwürfelchen, die ein wenig CaO, SO^3 enthielten. *H. Ludwig.*

Ueberführung des Cinchonins in eine dem Chinin isomere Base.

Bekanntlich unterscheidet sich Cinchonin von dem Chinin nur durch einen Minusgehalt von 1 At. Sauerstoff. Führt man aber dem Cinchonin 1 At. Sauerstoff zu, indem man nach der bekannten Methode salzsaures Cinchonin durch Brom in Bibromcinchonin verwandelt und dieses durch Silberoxyd zersetzt, so entsteht, wie H. Strecker beobachtet hat, nicht Chinin, sondern eine dem Chinin isomere, als Oxycinchonin zu bezeichnende Base. Ihre Lösung fluorescirt nicht und giebt mit Chlorwasserstoff und Ammoniak keine grüne Färbung; ihre Salze krystallisiren im Allgemeinen schwierig, am leichtesten erhält man noch das einfach-schwefelsaure und das oxalsaure Salz in Krystallen. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 379—382*). *G.*

Anisöl-Chinin.

Diese Verbindung erhielt O. Hesse, als er 5 Th. Chinin und 1 Th. Anisöl zusammen in kochendem Alkohol löste und die Flüssigkeit zur Krystallisation abdampfte.

Digitized by Google

Die Krystalle besitzen kaum Geruch nach Anisöl, der erst mit steigender Temperatur hervortritt, namentlich bei 100 bis 110°, bei welcher Temperatur sämmtliches Anisöl entweicht. Kaltes Wasser wirkt nicht verändernd auf das Anisöl-Chinin ein, Aether löst es leicht auf. Der Geschmack erinnert gleichzeitig an den des Chinins und Anisöls. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $2C^{40}H^{24}N^2O^4$, $C^{20}H^{12}O^2 + 4HO$ ausgedrückt, nach welcher das Anisöl in dieser Verbindung die Rolle einer schwachen zweibasischen Säure zu spielen scheint. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 382—384.*) *G.*

Ueber Bebeerin.

D. Perrins hat sich überzeugt, dass das Bebeerin im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet vorkommt, er fand es in Pflanzen ganz verschiedener Familien. Aus den Resultaten vieler Analysen leitet er die Zusammensetzung

$$C^{40}H^{17}NO^8$$

ab. Er stellte verschiedene Salze und Doppelsalze dar und fand für die folgenden die beigesetzte Zusammensetzung:

Salzsaures Salz $C^{40}H^{17}NO^8$, HCl,
Platindoppelsalz $C^{40}H^{17}NO^8$, HCl, Pt Cl^2,
Golddoppelsalz $C^{40}H^{17}NO^8$, HCl, Au Cl^3.

Durch Einwirkung von Jod auf Bebeerin erhielt er folgendes Substitutionsproduct:

$$C^{40}H^{16}NO^8J^3 = C^{40}(H^{15}J^2)NO^8, HJ,$$

welches in seinen optischen Eigenschaften viel Aehnlichkeit hat mit dem entsprechenden Jodchininsalze. (*Chem. Soc. in London. 1862.*) *B.*

Ueber den Theïngehalt des Paraguay-Thees.

An Stelle des chinesischen Thees wird bekanntlich in den La-Plata-Staaten, Paraguay und dem südlichen Brasilien die *Yerba Maté* gebraucht; es sind die grob gepulverten Blätter und Stengel mehrerer Arten *Ilex*, (*I. paraguayensis, I. theezans*), welche den Paraguay-Thee liefern, dessen Cultur dem Schicksale des berühmten Bonpland eine so tragische Wendung gab. Der Thee ist ein Monopol der Regierung, welche in seinem Verkaufe eine bedeutende Einnahmequelle besitzt.

Nächst einigen vorläufigen Versuchen J. B. Trommsdorff's zeigte Stenhouse, dass im Paraguay-Thee die-

Digitized by Google

selbe stickstoffreiche krystallisirbare Verbindung, das Theïn oder Caffeïn enthalten ist, welche im chinesischen Thee, im Kaffee und der Guarana sich gefunden hat. Stenhouse erhielt 0,13 Proc. Theïn, d. h. etwa halb so viel als im Kaffee und $^1/_{10}$ von der im chinesischen Thee enthaltenen Menge.

Der k. Generalconsul für die La-Plata-Staaten von Gülich übersandte dem Verfasser vor einiger Zeit eine grössere Menge Paraguay-Thee und Dr. Stahlschmidt übernahm die chemische Untersuchung, insbesondere den Theïngehalt betreffend, zu wiederholen.

Die Extraction des Theïns gelingt gut mit rectificirtem Steinkohlentheeröle (sogenanntem Benzol) als Lösungsmittel. Das Theïn krystallisirt beim Erkalten heraus. Dr. Stahlschmidt hat auf solche Art, indem er freilich mit 18 Pfunden Thee arbeiten konnte, 0,44 Proc. Theïn erhalten, d. h. die $3^1/_3$fache Menge von der, die Stenhouse angiebt. Da eine Elementaranalyse unnöthig erschien, begnügte sich Dr. Stahlschmidt mit der Platinbestimmung des betreffenden Doppelsalzes und fand der Theorie entsprechend 24,4 Proc. Platin in demselben. Dieses Platindoppelsalz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht auflöslich.

Die nicht krystallisirbaren Körper des Paraguay-Thees erlauben keine präcise Untersuchungen. Die reichlich vorhandene Gerbsäure färbt Eisensalze dunkelbraun. (*Bericht der Akad. der Wissensch. zu Berlin.*) *Bkb.*

Zersetzung des Caffeïns.

Beim Kochen einer warmen concentrirten Lösung von Caffeïn mit einer kochend gesättigten Lösung von Barythydrat erhielt A. Strecker neben Ammoniak, Methylamin und Kohlensäure eine neue Base, das Caffeïdin $= C^{14}H^{12}N^4O^2$, welches ölartige Beschaffenheit hat, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich ist und sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Das dargestellte schwefelsaure Salz krystallisirt in farblosen langen Nadeln. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII. 360—364.*) *G.*

Solanicin.

Das von C. Zwenger und A. Kind entdeckte Solanicin entsteht bei der Einwirkung von concentrirten Säuren auf Solanin, oder beim Kochen von verdünnten

Digitized by Google

Säuren mit Solanidin, dem Spaltungsproducte des Solanins. Zu seiner Darstellung übergiesst man Solanin mit kalter concentrirter Salzsäure, filtrirt nach 4 bis 5 Tagen den entstandenen Niederschlag ab, süsst ihn einmal mit Wasser aus, löst ihn dann in Weingeist und fällt wieder mit Ammoniak. Hierauf wird er wiederholt mit Weingeist zur Entfernung von unzersetztem Solanin und Solanidin ausgekocht und dann mit kaltem Aether behandelt, welcher eine leichter lösliche Base, die sich aber nicht in chemisch reinem Zustande gewinnen lässt, auszieht und das Solanicin zurücklässt.

Im reinen Zustande stellt dieses Alkaloid eine amorphe, hellgelb gefärbte, spröde Masse dar, welche sich schwer in Aether, Weingeist und Wasser löst, fast ohne Geschmack ist und mit Säuren amorphe, harzartige, hellgelb bis rothgelb gefärbte Salze giebt. Die Lösungen der Salze besitzen einen adstringirenden bitteren Geschmack und zeichnen sich durch eine intensiv gelbe Färbung aus. Die Formel für das Solanicin ist $C^{50}H^{39}NO$. Demnach unterscheidet sich diese Base von dem Solanidin durch einen Minusgehalt von einem Aeq. HO. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 341—347.*) *G.*

Ceratophyllin.

Ceratophyllin nennt O. Hesse eine Substanz, die er in der *Parmelia ceratophylla var. physodes* (auch *Parmelia physodes* genannt) auffand. Der Körper wird erhalten, wenn man die Flechte mit Kalkwasser auszieht, die Lösung mit Salzsäure versetzt, den entstandenen getrockneten Niederschlag durch Behandlung mit kochendem 75procentigen Weingeist von unkrystallinischen Substanzen befreit und dann mit concentrirter wässeriger Sodalösung aufkocht. Beim Erkalten scheidet sich das Ceratophyllin ab. Es besteht durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, aus weissen dünnen Prismen, löst sich leichter in heissem Wasser als in kaltem, verursacht auf der Zunge einen schwachen kratzenden Geschmack und schmilzt bei 147°. Die alkoholische, neutral reagirende Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine purpurviolette, mit Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung. (*Ann. d. Chem. und Pharm. CXIX. 365—367.*) *G.*

Digitized by Google

Kreatinin.

C. Neubauer hat folgende Verbindungen des Kreatinins dargestellt und beschrieben:

Kreatinin-Chlorcadmium, $C^8H^7N^3O^2 + CdCl$, krystallisirt in ziemlich grossen, concentrisch gruppirten, dünnen säulenförmigen Krystallen von starkem Glanze, den sie aber bei 100° getrocknet verlieren.

Salpetersaures Kreatinin-Quecksilberoxyd, $C^8H^7N^3O^2$, $NO^5 + 2HgO$, entsteht beim Vermischen der stark concentrirten Lösungen von reinem Kreatinin und salpetersaurem Quecksilberoxyd und scheidet sich aus der heissen concentrirten wässerigen Lösung beim Erkalten in sternförmigen Nadeldrusen aus.

Salpetersaures Kreatinin-Silberoxyd, $C^8H^7N^3O^2 + AgO, NO^5$, besteht aus weissen kugel- und warzenförmigen Nadelaggregaten.

Das *Jodäthylkreatinin* entspricht der Formel $C^8H^7N^3O^2$, C^4H^5J und bildet sich beim Erhitzen von Jodäthyl, Kreatinin und absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 100°. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in weissen Drusen, die aus langen stark glänzenden Nadeln zusammengesetzt sind. Diese gaben beim Behandeln mit frisch bereitetem Silberoxyd die Base Aethylkreatinin, welche in wässeriger Lösung stark alkalisch reagirt und mit Platinchlorid eine krystallisirbare Verbindung von der Formel $C^8H^6(C^4H^5)N^3O^2, HCl + PtCl^2$ liefert. Eine weitere Aethylirung des Aethylkreatinins gelang nicht, so dass also wohl das Aethylkreatinin als eine Ammoniumbase und das Kreatinin als eine tertiäre Aminbase anzusehen sind.

Chloräthylkreatinin, $C^8H^7N^3O^2, C^4H^5Cl$ dem Jodäthylkreatinin entsprechend zusammengesetzt erhält man, wenn man eine wässerige Lösung von Aethylkreatininoxydhydrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt.

Das *jodwasserstoffsaure Kreatinin*, $C^8H^7N^3O^2, HJ$, entsteht bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Kreatinin neben Jodäthylkreatinin und findet sich in der Mutterlauge des letzteren.

Salzsaures Kreatininchlorzink, $C^8H^7N^3O^2, HCl + ZnCl$. Wie das reine Kreatinin, so kann sich auch das salzsaure Kreatinin mit dem Chlorzink zu einem Körper verbinden, welcher wasserhelle Krystalle von grosser Schönheit bildet.

Uebermangansaures Kali übt auf Kreatinin beim Erwärmen dieselbe Wirkung aus wie Quecksilberoxyd und

Digitized by Google

verwandelt dasselbe leicht in oxalsaures Methyluramin von der Formel $2C^4H^7N^3$, $C^4H^2O^8$. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXIX. 42—52 und CXX. 257—268.*) *G.*

Sarkosin.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochlor- oder Bromessigsäure entsteht bekanntlich Glycocoll. J. Volhard substituirte in dieser Reaction dem Ammoniak Methylamin und erhielt dadurch eine Amidoverbindung, welche mit dem von Liebig aus dem Kreatin dargestellten Sarkosin identisch ist. Der Process wird durch die folgende Gleichung verdeutlicht:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{C^4H^3ClO^4} + \underset{\text{Methylamin}}{C^2H^3, H^2N}$$

$$= \underset{\text{Sarkosin}}{C^4H^3(C^2H^3, HN)O^4} + \underset{\text{Salzsäure.}}{HCl.}$$

Der Verfasser betrachtet hiernach das Sarkosin ($C^6H^7NO^4$) als Methyl-Amidoessigsäure. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII. 261—265.*) *G.*

Cholin.

So benennt A. Strecker eine organische Base, die er durch einen umständlichen Process aus der Schweinegalle und Ochsengalle gewonnen hat. Aus der Analyse des Platindoppelsalzes ergiebt sich für das Cholin die Formel $C^{10}H^{13}NO^2$. Das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz krystallisiren nicht, ebenso das kohlensaure Cholin, welches stark alkalisch reagirt und in Wasser leicht löslich ist. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXIII. 353—360.*) *G.*

Künstliche Bildung des Taurins.

Nach H. Kolbe steht das Taurin zu der Isäthionsäure in derselben Beziehung, wie das Alanin zur Milchsäure, indem die beiden ersteren Körper als Derivate der Aethylschwefelsäure, die beiden letzteren als Derivate der Aethylkohlensäure (Propionsäure) betrachtet werden können. Das folgende Schema verdeutlicht diese Anschauung:

Digitized by Google

$HO, C^4H^5(C^2O^2)O$ — Propionsäure

$HO, C^4H^5(S^2O^4)O$ — Aethylschwefelsäure

$HO, C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\H^2N\end{matrix}\right\}(C^2O^2)O$ — Alanin

$HO, C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\H^2N\end{matrix}\right\}(S^2O^4)O$ — Taurin

$HO, C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right\}(C^2O^2)O$ — Milchsäure

$HO, C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\HO^2\end{matrix}\right\}(S^2O^4)O$ — Isäthionsäure.

In der That ist es Kolbe auch gelungen, wie aus der Milchsäure das Alanin, so analog aus der Isäthionsäure das Taurin darzustellen.

Setzt man nämlich isäthionsaures Kali der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor aus, so wird Chloräthylschwefelsäurechlorid, $C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right\}(S^2O^4)Cl$, gebildet, welches beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C, in Salzsäure und Chloräthylschwefelsäure, $HO,C^4\left\{\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}\right\}(S^2O^4)O$, zerfällt. Aus dieser Säure erhält man das Taurin, wenn man trocknes, chloräthylschwefelsaures Silberoxyd in einer starken Glasröhre mit viel überschüssigem, möglichst starkem wässerigen Ammoniak mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. In der Lösung befindet sich dann das Taurin, welches durch Alkohol gefällt und durch Umkrystallisiren gereinigt, in allen Puncten mit dem aus Ochsengalle gewonnenen übereinstimmt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXII. 33 — 47.*)

G.

Cholesterin, im Pflanzenreiche aufgefunden.

G. M. R. Benecke hat Cholesterin aus den Erbsen dargestellt und somit auch im Pflanzenreiche das Vorkommen dieser Substanz nachgewiesen. Es wurden 5 Pfund Erbsen mit dem gleichen Gewichte Alkohol 24 bis 36 Stunden einer Temperatur von 30 bis 40° C ausgesetzt, der tief goldgelb gefärbte Alkohol wurde alsdann abfiltrirt, das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende braungelbe, sehr klebrige Extract in etwa 400 CC. Wasser aufgelöst und mit überschüssiger Bleiglätte unter drei- bis vierstündigem Kochen verseift. Sobald das Kochwasser vollständig klar war, wurde es abgegossen und die am Boden liegenden Bleiseifen erst mit kaltem, dann mit kochendem Alkohol so lange erschöpft, bis derselbe keine gelbe Farbe mehr annahm. Aus den verschiedenen, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten alkoholischen Aus-

Digitized by Google

zügen krystallisirte nach einiger Zeit das Cholesterin heraus.

Der Verfasser hat auch aus dem Olivenöl Cholesterin gewonnen und stellt die Vermuthung auf, dass in allen Pflanzensamen und in allen jungen Pflanzentheilen Cholesterin enthalten sei. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXII. 249—255.*) *G.*

Analyse einer verfälschten Butter.

B. van Bauwel untersuchte eine Butter, die beim Schmelzen einen weissen Schaum mit weissem Pulver und einen eben solchen Bodensatz bildete. Die Butter war hellgelb, von weicher Consistenz, beim Streichen mit dem Messer gab sie Wasser aus, auf Papier in dünner Schicht liess sie unter der Loupe ein weisses Pulver erkennen.

Durch Schmelzen bei gelinder Wärme, Kneten der Butterschicht, um das Wasser zu entfernen, wurden aus 100 Grm. an Butter 71,8 Grm. erhalten. Die von derselben getrennte Flüssigkeit war trübe und gab einen schmutzigweissen Bodensatz. Sie war neutral, veränderte mit Jod die Farbe nicht und gab nach dem Filtriren und Eindampfen 3 Grm. Salz. Der mit destillirtem Wasser gewaschene und getrocknete Bodensatz betrug ca. 5,5 Grm., lösste sich in H Cl unter sehr lebhaftem Aufbrausen und hinterliess einen käsigen Rückstand von 2 Grm. Die filtrirte Lösung gab mit Ammoniak keinen Niederschlag, reichliche Niederschläge mit Schwefelsäure, oxalsaurem Kali und oxalsaurem Ammoniak.

Die verfälschte Butter enthielt in 100 Theilen:

Butter	71,8
Kohlensauren Kalk	3,5
Wasser	19,5
Casein	2,0
Salz	3,0
	99,8
Verlust	0,2
	100,0.

(*Journal de Pharm. d'Anvers. Nov. 1861.*) *H. Reich.*

Digitized by Google

Einwirkung des Chlorzinks auf die Seide, nach J. Persoz Sohn.

Die Seide löst sich sehr rasch in concentrirter heisser Chlorzinklösung, langsam in kalter und in verdünnter. Das Chlorzink, welches die Seide leicht löst, zerstört weder die Textur der Wolle noch die der Pflanzenfasern. Man kann deshalb in einem gemischten Gewebe zuerst die Seide durch Chlorzink lösen, darauf die Wolle mittelst Natronlauge, wobei die Pflanzenfasern zurückbleiben.

Das Chlorzink muss als Lösung von 60° Beaumé angewandt werden und mit einem Ueberschuss von Zinkoxyd gekocht worden sein, um es gegen Lackmuspapier beinahe neutral zu machen. Also ein basisches Chlorzink; dieses trübt sich leicht beim Zusatz von Wasser, was jedoch nichts schadet. Es verändert die Pflanzenfasern nicht.

Mit dem Chlorzink in Berührung verwandelt sich die Seide in eine gummiartige Masse, die dann krümelig wird und zuletzt völlig in Lösung übergeht. Die concentrirte Lösung zieht Fäden wie Syrup oder concentrirter Gummischleim. Ammoniak giebt einen Niederschlag, völlig löslich im Ueberschuss desselben.

Vermittelst des Graham'schen Dialysators kann man die mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung von dem Chlorzink trennen und behält auf dem Dialysator eine schleimige, klare, farblose, geschmacklose Seidelösung, welche zu einem goldgelben brüchigen Firniss eintrocknet. Stärker erhitzt färbt sie sich stachelbeerroth, ohne noch übelriechende Dämpfe zu geben. Erst bei Rothgluth zersetzt sie sich unter Entwickelung übelriechender Dämpfe. (*Compt. rend. 1. Decbr. 1862.*)

H. Ludwig.

Löslichkeit der Seide im Kupferoxyd-Ammoniak.

Das Kupferoxyd-Ammoniak ist nicht allein ein kostbares Lösungsmittel der Baumwolle und der Cellulose, sondern auch der Seide. Während man aber nur kurze Zeit braucht um die Baumwolle zu lösen, muss man mehrere Stunden warten, bis die Seide gelöst ist und man braucht weit grössere Mengen des Lösungsmittels für die Seide. Man braucht 3, 6, ja 12 Stunden um letztere zu lösen. Wolle wird selbst nach 14 Tagen nicht angegriffen. Um ein Gemisch aus Baumwolle, Seide und Wolle zu analysiren, verfährt man wie folgt.

Digitized by Google

Man lässt das Gewebe $^1/_2$ Stunde lang mit dem Kupferoxyd-Ammoniak in Berührung; alle Baumwolle wird alsdann gelöst sein. Man taucht dasselbe aufs Neue in die Flüssigkeit. Nach 24 Stunden wird alle Seide in Lösung gegangen sein. Die Wolle ist ungelöst geblieben. Ozanam gedenkt die Seidelösung technisch zu verwerthen, künstliche Seide zu spinnen, alte Seide, durchbohrte Cocons und Wirrseide nutzbar zu machen. (*Ozanam, Compt. rend. 8. Dec. 1862.*) *H. Ludwig.*

Das Mikroskop zur Erkennung des menschlichen Blutes bei gerichtlichen Untersuchungen.

Zur Unterscheidung des Blutes des Menschen von dem der Thiere bei gerichtlicchen Untersuchungen gewährt das Mikroskop einzig und allein richtigen Aufschluss. Ein Tropfen Menschenbluts unter einem hinlänglich starken Mikroskop erscheint als eine unzählige Menge von kleinen rundlichen Körpern von hellgelber Farbe, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Ihre Zahl ist so gross, dass man nur da und dort, besonders an den Rändern des Tropfens, einen Zwischenraum in ihrem Zusammenhange entdecken kann. Diese Körper nennt man Blutkügelchen. Sie würden jedoch weit richtiger Blutscheiben heissen, da ihre Gestalt nicht kugelförmig, sondern dünn und flach ist wie eine Münze. Die Blässe ihrer Farbe hängt von ihrer ausserordentlichen Dünne und Durchsichtigkeit ab. Nur wenn eine grosse Zahl derselben über einander liegt, tritt ihre Farbe tiefer hervor. Sie ist dann entweder voll schwarzroth oder glänzend scharlachroth, denn nur diesen Theilchen verdankt das Blut seine Farbe. Aus der Anwesenheit derselben kann man mit Hülfe des Mikroskops selbst nach Jahren noch erkennen, ob ein Flecken von Blut oder einem anderen Farbstoff herrührt. Die Blutscheiben der Säugethiere sind rund oder beinahe rund und auf beiden Oberflächen leicht eingebogen. Die der Vögel, Fische und Reptilien sind länglich rund und an der Oberfläche flach oder erhöhet. Durch diese Eigenschaft lässt sich das Blut der Säugethiere von anderem unterscheiden. Um aber die verschiedenen Arten dieser grossen Classe zu bestimmen, reicht dies nicht hin; hier unterscheidet die Grösse der Blutscheibchen. Alle vierfüssigen Thiere haben kleinere als der Mensch; die kleinsten besitzen die Wiederkäuer. Die des Ochsen sind etwa $^3/_4$, die des Schafes etwa $^1/_2$ so gross, als bei dem Menschen. Mit Hülfe des Mikroskops lässt sich demnach

Digitized by Google

mit Sicherheit bestimmen, ob Blut von einem Thiere oder von einem Menschen herrührt. (*Wittst. Vierteljahrschr. Bd. 11. 2.*) *B.*

Ueber das Verhalten des Blutfarbstoffes im Spectrum des Sonnenlichtes; nach F. Hoppe.

Durch Untersuchungen von D. Brewster, Herschel und Müller ist das Verhalten verschiedener Farbstoffe gegen verschiedene Abschnitte des Spectrums ermittelt. Es hat sich bei denselben unter anderem ergeben, dass durch einen grossen Theil der Farbstoffe Licht von bestimmten Brechbarkeiten so vollständig absorbirt wird, dass, wenn man die Strahlen des Spectrums durch sehr verdünnte Lösungen derselben hindurchgehen lässt, dunkle, ziemlich scharf begrenzte Streifen an bestimmten Stellen auftreten, wenn man das durch die Lösung hindurchgehende Spectrum direct oder nach Auffangen auf einer weissen Ebene beobachtet. Es ergiebt sich aus diesen Untersuchungen zugleich, dass man aus der Farbe der Lösungen nur den Schluss ziehen darf, dass sie die Farben am wenigsten absorbiren, welche die Lösungen selbst im weissen Lichte zeigen, ohne dass sich aus diesen Farben zugleich eine Andeutung darüber ergäbe, welches Licht am stärksten absorbirt wird.

Die Absorptionsstreifen, welche sich im Spectrum einstellen, wenn dasselbe durch eine Farbstofflösung geht, sind nun offenbar Eigenthümlichkeiten der Farbstoffe, welche eine Erkennung derselben oft in sehr zusammengesetzten Lösungen ermöglichen, und sie verdienen um so mehr Beachtung, als es an feinen chemischen Erkennungsmitteln der Farbstoffe und ihrer Veränderungen sehr mangelt.

So wie unter den bisher untersuchten Farbstoffen der Indigo und das Chlorophyll, so zeichnet sich auch der Blutfarbstoff durch das Vermögen aus, Licht von bestimmten Brechbarkeiten ganz besonders stark zu absorbiren und im Spectrum, welches durch seine Lösung hindurchtritt, dunkle Streifen zu erzeugen, welche andere rothe Farbstoffe, auch das chemisch veränderte Hämatin nicht zeigen.

Zur Untersuchung gefärbter Lösungen im Spectrum dient am besten die bekannte Combination von Apparaten: Ein Heliostat wirft das Licht durch einen Spalt in einen verdunkelten Raum auf eine achromatische Linse,

Digitized by Google

in deren Brennpuncte der Spalt steht, von da auf ein Prisma von Glas oder Schwefelkohlenstoff. Das so erzeugte Spectrum lässt man durch die zu untersuchende Lösung, welche sich in einem schmalen Gefässe mit planparallelen Wandungen von Glas befindet, hindurchgehen und beobachtet dann dasselbe entweder direct mit dem Fernrohre, oder nach dem Auffangen desselben auf einem weissen Papierschirm mit unbewaffnetem Auge. Als Gefässe für die Farbstofflösungen dienen sehr gut die Hämatinometer, welche der Optiker Schmidt in Berlin angefertigt hat, in dem man eine Flüssigkeitsschicht von gerade 1 Centimeter Dicke untersuchen kann.

Beobachtet man nun eine sehr verdünnte Lösung von Blut und Wasser in einem solchen Gefässe in das Spectrum gestellt, so zeigt letzteres, nachdem es die Lösung passirt hat, zwei bestimmte dunkle Streifen in Gelb und Grün. Beide Streifen liegen zwischen den Frauenhoferschen Linien *D* und *E*, der dem schwächer gebrochenen Lichte entsprechende ist der Doppellinie *D* ziemlich nahe, der zweite liegt nicht so nahe an *E*; beide haben, wenn die Blutlösung verdünnt genug ist, etwas geringere Breite als der Spectralabschnitt zwischen *E* und *b*. Verstärkt man die Concentration der Blutlösung oder lässt man das Spectrum durch eine dickere Schicht der Lösung gehen, so nimmt die Breite beider Absorptionsstreifen zu, aber fast allein auf Kosten des gelbgrünen Lichts, welches beide Streifen von einander trennt, sie fliessen endlich bei gesteigerter Concentration der Lösung zu einem dunkeln, ziemlich scharf begrenzten Felde zusammen. Dabei erlischt auch von dem Violet und Blau allmälig mehr und mehr, ohne dass sich hierbei bestimmte Streifen einstellen. Endlich ist vom ganzen Spectrum nur noch die Partie zwischen *E* und *b* und das Roth und Orange bis *D* übrig. Bei noch stärkerer Concentration erlischt auch das Grün, und es bleibt allein noch Roth mit seinen schönen Frauenhoferschen Linien übrig. Während nach diesen Erscheinungen der Blutfarbstoff an den bezeichneten Stellen zwischen *D* und *E* das Licht ausserordentlich kräftig absorbirt, lässt er fast eben so entschieden die Abschnitte zwischen *A* und *D*, so wie zwischen *E* und *b* intact. Es ergiebt sich schon hieraus die Schärfe der Conturen jener geschilderten Absorptionsstreifen, da die am stärksten absorbirten Abschnitte von den am schwächsten absorbirten eng umgrenzt werden.

Digitized by Google

Auch die ungelösten Blutzellen absorbiren die geschilderten Theile des Spectrums. Um dies zu beobachten, genügt es, das vom Prisma ausstrahlende Spectrum durch den Hohlspiegel eines Mikroskops vertical nach oben durch die Oeffnung des Mikroskoptisches auf eine dünne Blutschicht zu werfen, welche sich hier zwischen Objectträger und Deckglas befindet. Entfernt man den Tubus des Mikroskops und sieht senkrecht auf die Blutschicht hinab, so erkennt man beide Absorptionsstreifen auf das Deutlichste.

Das Verhalten des Blutes verschiedener Wirbelthiere im Spectrum ist in Hinsicht auf jene Absorptionsstreifen vollkommen gleich gefunden worden. Sowohl arterielles als venöses Blut zeigt beide Streifen. Andauerndes Behandeln der Blutlösung mit Kohlensäure verändert nichts an ihnen. Eben so wenig hat der Verf. sie verändert gesehen, wenn das Blut mit Kohlenoxyd, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Stickoxydul, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aetzammoniak, arseniger Säure behandelt war. In Aetzammoniak gelöstes Blut zeigte noch am andern Tage beide Absorptionsstreifen ungeschwächt. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zeigt sich ausser den Streifen noch ein dritter in Roth.

Eintrocknen des Blutes bei gewöhnlicher Temperatur verändert sein Verhalten im Spectrum nicht. Dagegen verschwinden die Absorptionsstreifen sehr bald, wenn man entweder Essigsäure, Weinsäure oder Lauge fixer Alkalien zu der Blutlösung hinzufügt. Die Säuren wirken hierbei schneller als die Alkalien. Die v. Wittich'sche Hämatinlösung giebt die beiden Streifen nicht mehr, bei hinlänglicher Concentration zeigt sie andere Absorptionsstreifen, von denen ein starker zwischen *C* und *D* dicht an letzterer Linie liegt. Hinsichtlich der am wenigsten absorbirten Strahlen des Spectrums stimmt die v. Wittich'sche Lösung mit dem Blute überein.

Blut mit Alkohol im Ueberschuss kalt gefällt, giebt einen Niederschlag, der in Ammoniak gelöst, im Spectrum nicht mehr jene Absorptionsstreifen zeigt. Auch Terpentinöl macht sie verschwinden. Ebenso zeigt die Hämatinlösung, welche man durch Extraction des getrockneten Blutes mit kochendem Alkohol und Schwefelsäure erhält, jene Streifen im Spectrum nicht mehr.

Mit pulverigem kohlensauren Kali gefälltes Blut hat eine schöne arterielle Färbung tagelang, wenn keine Er-

Digitized by Google

hitzung stattfindet; übergiesst man die Masse mit Alkohol, so geht bald die rothe Farbe in ein schmutziges Braun über und erst dann findet Lösung von Hämatin statt. Die Lösung hat die Absorptionsstreifen nicht mehr. Löst man dagegen den feuchten Niederschlag statt durch Alkohol in Wasser auf, so erhält man eine Lösung, die ebenso wie frisches Blut beide Absorptionsstreifen zeigt. Ebenso wird Blutlösung durch kohlensaures Natron binnen Wochen hinsichtlich des Verhaltens im Spectrum nicht geändert.

In keiner der Flüssigkeiten, welche die Absorptionsstreifen nicht zeigten, konnten dieselben durch Behandeln mit Alkalien etc. hervorgerufen werden.

Fällt man Blutlösung mit Bleiessig im Ueberschuss, filtrirt und fällt dann aus dem Filtrate das Blei durch kohlensaures Natron, so erhält man eine Lösung, welche auf das Schärfste die Absorptionsstreifen im Spectrum hervorbringt.

Ruft man durch Injection gallensaurer Salze in die Vene von Hunden Hämaturie hervor, so zeigt der Harn, obwohl man Hämatin daraus darstellen kann, keine Absorptionsstreifen im Spectrum und wird durch Sauerstoff nicht hellroth.

Aus dem Verhalten des unveränderten, so wie des mit verschiedenen Reagentien behandelten Blutes ergiebt sich, dass der Inhalt der Blutzellen (das Serum zeigt keine bemerkbare Absorption in Gelb und Grün, wenn die Schicht desselben nicht über 1 Decim. dick ist) die bezeichneten Stellen im Spectrum sehr kräftig absorbirt, so lange die Eiweissstoffe dieser Flüssigkeit nicht coagulirt oder in den Zustand des Alkali- oder Acidalbumins übergegangen sind. Da nun ein Stoff, welcher eine so bestimmte Lichtabsorption zeigt, nicht wohl wie die bekannten Eiweissstoffe farblos erscheinen kann, so wird man annehmen müssen, dass derselbe Stoff, welcher dem Blutzelleninhalt seine rothe Farbe giebt, auch jene Absorption bewirke. Da ferner jenes Absorptionsvermögen unabhängig von den verschiedensten Farbenveränderungen, welche das Blut durch Sauerstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Arsenwasserstoff etc. erhält, erscheint, dagegen durch relativ schwache Einwirkungen, die aber Coagulation oder doch Veränderung aller Albuminstoffe betreffen, zerstört wird, so erscheint zunächst die Annahme gerechtfertigt, dass alle jene Veränderungen, welche die geschilderten Gase im Blutfarbstoff hervorrufen, ihn nicht zerstören,

Digitized by Google

dass man vielmehr hoffen darf, Mittel zu finden, durch sie verändertes Blut wieder in normales zu verwandeln.

Es erscheint ferner nach obigen Reactionen gewiss, dass in den Blutzellen eine Verbindung enthalten ist, welche den Farbstoff des Blutes darstellt, jene Lichtabsorption bewirkt, vom Bleiessig nicht gefällt wird, leichter als Albumin sich diffundirt, und durch Säuren, fixe Alkalien etc. in einen Eiweissstoff und das Hämatin zerfällt, welches in der v. Wittich'schen Lösung enthalten ist. Ohne Zweifel ist dieser Körper derjenige, welcher die Funke'schen Krystalle bildet. Ist diese Darstellung richtig, so ist natürlich das Bestreben vergeblich, ungefärbte Blutkrystalle zu erhalten, obwohl möglicher Weise bei der Zersetzung des Körpers Stoffe entstehen können, welche gleichfalls der Krystallisation fähig sind. Mit der Reindarstellung und chemischen Untersuchung dieses Blutroths ist der Verf. jetzt beschäftigt.

Zum forensischen Nachweis von Blut in Flecken auf Kleidern etc. besitzt man bereits ziemlich viele und zum Theil scharfe Prüfungsmittel, natürlich kann man sich dazu auch der oben geschilderten Untersuchungsmethode bedienen. Nicht zu verwaschene Blutflecken auf weisser Leinwand. oder durchsichtigem Papiere, nöthigenfalls etwas angefeuchtet, zeigen im Sonnenspectrum die beschriebenen Streifen, wenn sie zwischen Prisma und Auge in dasselbe gebracht werden. (*Chem. Centralbl. No. 11. 1862.*) *B.*

Beobachtungen über die Blutkrystalle;

von Carl Bojanowski, Assistenten am anatomischen Institute zu Greifswald.

Literatur. Bereits 1841 erschien Nasse's Abhandlung „über die Form des geronnenen Faserstoffs" (Müller's Arch. p. 439): Reichert's Beobachtungen über eine eiweissartige Substanz in Krystallform (ebendas. 1849, pag. 197).

Funke: De sanguine venae lienalis. Diss. inaug. Lips. 1851. — Ueber das Milzblut (Henle's u. Pfeufer's Zeitschr. für ration. Med. 1851. p. 172). — Neue Beobachtungen über die Krystalle des Milzvenen- und Fischblutes (ebendas. 1852. p. 199).

Kunde: Ueber Krystallbildungen im Blute (ebend. 1852. S. 271).

Digitized by Google

Remak: Ueber Blutgerinnsel und über pigmenthaltige Zellen (Müller's Arch. 1852. S. 115).

Kölliker: Ueber Blutkörperchen-haltige Zellen (Ztschr. für wiss. Zoologie. 1849. Bd. I. S. 266).

Teichmann: Ueber die Kryst. der organ. Bestandtheile des Bluts (Ztschr. für rat. Med. 1853. III. p. 375). — Derselbe über das Hämatin (das. VIII. p. 141).

Lehmann: Ueber die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile der Blutkörperchen (Ber. der k. sächs. Gesellsch. der Wiss. in Leipzig, math.-phys. Cl. 1852. pag. 23.)

Derselbe: Ueber den kryst. Stoff des Bluts (ebend. p. 78). — Weitere Mittheilungen über die kryst. Proteïnsubstanz des Bluts (ebend. 1853. p. 101).

Leidig: Zur Anatomie von *Piscicola geometrica* (Zeitschr. für wiss. Zoologie, Bd. I. 1849. p. 116; Lehrb. der Histologie, 1857. S. 446).

Berlin: Ueber Blutkrystalle (Arch. für holl. Beiträge, I. p. 71).

Owsjannikow: Ueber die Teichmannschen Häminkrystalle (Ztschr. Russl. Jahrg. XVII. 1860. No. 1. S. 6).

Artikel „Spleen" in Todd's Cyclop. of Anat. and Phys. Part XXXVI.; Lond. Journ. 1849. p. 792; Mikrosk. Anat. Bd. II. Aufl. 2. 1859. p. 585.

Parke's The formation of crystalls in human blood (Med. Times and Gazette. Juli bis Decbr. 1852).

Sieveking: Albuminous Crystallisations (Brit. and foreign Med. Chir. Reviews. Vol. II. Juli bis Octbr. 1853).

Robin et Verdeil (Traité de chim. anat. et phys. Paris 1853).

Man kennt gegenwärtig vier Arten von Blutkrystallen: die Hämin-, Hämatin-, Hämatoïdin- und Hämatokrystallin-Krystalle. Nach dem Vorkommen, der Art ihrer Gewinnung und ihrem chemischen Verhalten zu urtheilen ist es wahrscheinlich, dass die Verschiedenheit der Blutkrystalle durch eine verschiedene chemische Zusammensetzung bedingt sei.

1) Das Hämokrystallin nach Lehmann oder die Globulinkrystalle nach Kölliker.

Nach Bojanowski's Ausspruch gebührt Reichert das Verdienst, diese Krystalle schon im Jahre 1847 im Uterus eines Meerschweinchens entdeckt zu haben. Reïchert sagt a. a. O.: „Durch Zufall bin ich zur Entdeckung von mikroskopischen Krystallen gelangt, deren Substanz,

Digitized by Google

den chemischen Reactionen gemäss, für einen eiweissartigen Stoff gehalten werden muss.

Später fand Kölliker Krystalle von rother Farbe im Blute des Hundes, der Fische und eines Pythons, und zwar, wie er behauptet, theils innerhalb der Blutkügelchen, theils frei im Blute, namentlich der Milz und Leber.

Darauf lehrte Funke diese Krystalle aus dem Milzvenenblute des Pferdes, der Fische, des Ochsen, des Schweines,

Kunde aus denen des Eichhörnchens, des Hamsters u. s. w. gewinnen, so dass man wohl mit Recht annehmen kann, aus jedem Blute lassen sich durch zweckmässige Behandlung diese Krystalle darstellen. Und zwar ist die Eigenschaft, Krystalle zu bilden, nicht eine ausschliesslich dem Milzblute zukommende, sondern sie ist jedem Blutstropfen, mag man denselben hernehmen, wo man will, eigenthümlich, wiewohl zuzugeben ist, dass das Milzvenenblut diese Eigenschaft in besonders hohem Grade besitzt. Nach Kölliker's Behauptung ist die Milz ein Organ, in welchem die Blutkörperchen massenhaft zu Grunde gehen.

Lehmann lehrte die Gewinnung dieser Krystalle durch die successive Behandlung des gut gewässerten, defibrinirten Meerschweinchenblutes mit Sauerstoff und Kohlensäure, bei gleichzeitigem Einfluss des Lichts. Nach Bojanowski ist Lehmann's Angabe zu unklar, als dass man auf diesem Wege ein günstiges Resultat erzielen könnte. Bojanowski überzeugte sich durch viele Versuche vollständig, dass das anzuwendende Blut sowohl defibrinirtes, als auch fibrinhaltiges sein könne, ohne auf die Bildung, Form und Farbe der Krystalle Einfluss zu haben.

Für die mikroskopische Untersuchung hat Bojanowsky zu unzähligen Malen Blutkrystalle nach einem von Funke angegebenen Verfahren dargestellt, das kein anderes ist, als das Lehmann'sche, nur dem Verständnisse zugängiger gemacht. Es ist das folgende: Man bringt einen Tropfen des betreffenden Blutes auf ein Objectgläschen und lässt ihn einige Minuten der Luft ausgesetzt stehen; sodann setzt man einen Tropfen Wasser hinzu, haucht das Präparat einige Male an, bedeckt es nun mit dem Deckglächen und lässt es langsam verdunsten. Die Einwirkung des Lichtes ist nicht durchaus nothwendig,

Digitized by Google

sie bedingt jedoch eine üppigere und regelmässigere Krystallbildung.

Bisweilen ist nach Bojanowski ein geringer Zusatz von Alkohol oder Aether oder beider zu dem Blute unerlässlich, um Krystalle zu erhalten.

Später stellte Bojanowski die Krystalle auf folgende höchst einfache, dabei sichere und immer schöne deutliche Präparate liefernde Weise dar: Man lässt Blut, wie es aus der Ader kommt, oder besser noch, wie es sich in den Gefässen nach dem Tode befindet, in einem Gefässe 2 bis 4 Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Dabei zerfliesst der Blutkuchen, der sich anfangs gebildet hatte, ganz oder theilweise, das Blut wird dickflüssig, dunkelroth bis schwarz. Einen Tropfen dieses Blutes thut man auf ein Objectgläschen, legt ein Deckgläschen auf und lässt nun das Präparat einige Stunden dem Lichte ausgesetzt liegen, nach welcher Zeit dann immer und in jedem Präparate schön ausgebildete Krystalle gefunden werden. Bisweilen setzte Bojanowski, wenn das Blut zu dickflüssig war, ein wenig destillirtes Wasser hinzu, in der Regel bedarf es jedoch durchaus keines Zusatzes. Einer höheren Temperatur darf man das Blut nicht aussetzen.

Das Hämatokrystallin verschiedener Thiere krystallisirt in verschiedenen Formen und Systemen. So erhielt Bojanowski aus dem Blute des Menschen und vieler Säugethiere rhombische (rechtwinklige) Tafeln, aus dem Blute der Maus und des Eichhörnchens regelmässige sechsseitige Tafeln, aus dem des Meerschweinchens tetraëdrische und aus dem des Kaninchens prismatische Krystalle. Im Mageninhalt der Blutegel beobachtete die Hämatokrystallinkrystalle Budge.

Auch diejenigen Krystalle aus verschiedenen Blutarten, welche übereinstimmende Form zu besitzen scheinen, zeigen doch eine unverkennbare Verschiedenheit in der Grösse ihrer Winkel.

Die Krystalle aus dem Blute der einzelnen Thiere haben etwas Specifisches und Charakteristisches an sich, so dass es bisweilen möglich ist, aus den vorliegenden Krystallen das Thier, aus dessen Blute sie stammen, zu diagnostisiren.

Die Verschiedenheit der Krystallformen hat einen unverkennbaren Einfluss auf die verschiedene Löslichkeit der Krystalle. Lehmann führt die letzteren auf vier

Digitized by Google

Systeme zurück: das tetraëdrische, rhomboëdrische, hexagonale und prismatische.

Es ist wohl zweifellos, dass die Krystalle aus dem Inhalte der Blutzellen entstehen, letztere müssen ihren Inhalt durch Bersten, durch Einwirkung von Wasser austreten lassen, um sie zu liefern.

Die Hüllen der Blutkörperchen haben keinen Antheil an der Krystallbildung, eben so wenig das Blutserum.

Radlkoffer, Lehmann und Bojanowski sind der Ansicht, dass die Krystalle aus dem Globulin bestehen, und dass der Farbstoff ihnen nur anhängt. Lässt man nämlich die gefärbten Krystalle einige Zeit an der Luft liegen, so werden sie heller und zuletzt farblos. Auch Teichmann beobachtete farblose Blutkrystalle. Kölliker's Bezeichnung als Globulinkrystalle würde alsdann sehr passend sein.

Für die Eiweissnatur der Krystalle sprechen nach Bojanowski:

1) dass sie durch Salpetersäure (conc.), darauf durch Kali und Ammoniak intensiv orange gefärbt werden (durch Bildung von Xanthoproteinsäure);

2) die überaus grosse Aehnlichkeit dieser Krystalle in Form und Verhalten mit den Dotterplättchen der Fischeier;

3) die von Radlkoffer gegebenen Analysen der noch verunreinigten Krystalle von Hunden, die nach Abzug der Asche ergaben

C = 55,18 — 55,41, H = 7,14 — 7,8, N = 17,27 — 17,40 und O + S = 20,24 — 20,28 Proc.

Sie enthielten 0,718 — 0,938 Asche und in dieser

63,842 Proc. Eisen, 19,814 PO^5, 5,936 CaO, 0,970 MgO, 5,212 KCl und 3,458 Proc. CaO, SO^3.

Bojanowski beobachtete niemals innerhalb der Blutkörperchen Krystallbildung, so wenig wie Kunde. Funke und Kölliker wollten eine solche innere Krystallbildung gesehen haben.

Die Krystalle besitzen in hohem Grade die Eigenschaft, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen.

2) Die Häminkrystalle, im Jahre 1853 zuerst von Teichmann durch Einwirkung der Essigsäure auf das Blut entdeckt und beschrieben. Teichmann's Entdeckung ist, wiewohl sie von vielen Seiten (*vergl. Lehmann's Zoochemie, S. 137*) nur mit der grössten Verachtung aufgenommen wurde, indem man die vom Entdecker mitgetheilten Versuche als schmutzige und unsaubere bezeichnete,

Digitized by Google

wenigstens eben so werthvoll, als die Entdeckung der Hämatokrystallinkrystalle. Teichmann's Entdeckung ist geeignet, eine vollständige Reform in der Blutuntersuchung für forensische Zwecke hervorzurufen. Nur mit Murexid könnten die Häminkrystalle verwechselt werden. Das Hämin hat braune Färbung, das Murexid ziegelrothe. Essigsäure löst die Häminkrystalle nicht, wohl aber die des Murexids mit rosenrother Farbe. Kali löst die Häminkrystalle mit dunkelgrüner, die des Murexids mit violetter Farbe. Glycerin ist ohne Wirkung auf die Krystalle des Hämins, Murexid nimmt im Glycerin erst eine grünliche, dann violette Färbung an.

Aber die Art des Blutes hat keinen Einfluss auf die Gestalt und das Verhalten der Häminkrystalle, welche in jedem Blute in derselben Qualität und wohl auch Quantität vorhanden sein mögen.

Nach Bojanowski ist der wesenlichste, wenn nicht alleinige Bestandtheil der Häminkrystalle das Hämatin.

Die schönsten und einförmigsten Häminkrystalle erhält man immer, wenn man zuerst das Blut mit Essigsäure kocht, dann filtrirt und nun erst eine geringe Menge der durchfiltrirten Flüssigkeit mit Eisessig behandelt und die Lösung verdunsten lässt. Alle Krystalle sind dann gleichmässig gefärbt, stark lichtbrechend, und liegen in einer völlig klaren durchsichtigen Mutterlauge. Die Form der Häminkrystalle ist die rhombische, bald rhombische Säulen, bald rhombische Tafeln. Häufig bemerkt man die einem Paragraphenzeichen ähnelnde Uebergangsform, welche dadurch zu Stande kommt, dass die stumpfen Winkel des Rhombus sich etwas abrunden, die spitzen Winkel dagegen sehr ausgezogen und bogenförmig gekrümmt sind. Oft sieht man Krystalle, bei denen die beiden stumpfen Winkel sehr gross sind, wodurch dieselben eine doppellanzettliche Form erhalten. Oft lagern sich die Krystalle kreuzweise übereinander zu Figuren, die einem römischen X oder Sternen frappant ähnlich sind. Die Farbe ist schmutziggelb, von hellgelb bis dunkelbraun, selbst ins Schwarze.

Brücke beobachtete, dass ein Zusatz von Kochsalz zur Bildung der Häminkrystalle nöthig sei. Nach Bojanowski kann auch BaCl, SrCl, KCl, CaCl, KJ, H^4NJ das Kochsalz ersetzen. Allein es ist besser, solche Zusätze zu vermeiden. In allen Fällen, wo aus alten Blutflecken keine Krystalle entstehen wollten, erhielt Bojanowski dieselben nach Zusatz einer Spur von Ammoniak.

Digitized by Google

3) Die Hämatinkrystalle konnte Bojanowski weder nach Lehmann's noch nach v. Wittich's Methode erhalten. Die Angaben über das chemische Verhalten der Häminkrystalle sind so übereinstimmend mit der Reaction des Hämatins selbst, dass Bojanowski kein Bedenken trägt, ihre Entstehung aus dem Hämatin anzunehmen. Kali bewirkt bei beiden grünliche Färbung, Ammoniak eine fast purpurrothe. Aus dem Hämatin erhält man durch Behandlung mit Eisessig Häminkrystalle.

4) Das Hämatoïdin, von Virchow entdeckt, ist nicht identisch mit dem Hämatin, aber mit ihm verwandt, wie die Versuche von Zwicky, Bruch und Virchow darthun.

Es kommt in den *Corporibus luteis* vor, in alten Extravasaten des Gehirns, in obliterirten Venen, hämorrhagischen Milzinfarcten, Hautsugillationen, Eiterhöhlen der Extremitäten, in faulen Lebern. Es ist kein Bestandtheil des Bluts, sondern ein Umsetzungsproduct des Hämatins.

Es krystallisirt in gypsartigen rhombischen Tafeln und Säulen von starkem Lichtbrechungsvermögen, gelb, roth bis rubinroth. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Terpentinöl, löslich in Alkalien. (*Zeitschr. für wissensch. Zoologie v. Siebold u. Köllicker, Bd. XII. Heft. IV. 17. Nov. 1862.*) *H. Ludwig.*

Nach Max Jaffe (*Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiol. Bd. 23. pag. 292; daraus in Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1862. S. 259*) ist das Hämatoidin mit dem Bilifulvin identisch. *H. L.*

Digitized by Google

IV. Literatur und Kritik.

H. Karsten, Entwickelungserscheinungen der organischen Zelle. Berlin 1863. Abdruck aus Poggendorff's Annalen, Band 118. 23 Seiten nebst einer lith. Tafel.

Die vorliegende Abhandlung hat den Zweck, die vom Verf. bereits vor 20 Jahren in seiner Inaugural-Dissertation: „*De cella vitali*" ausgesprochenen und neuerdings in seiner Schrift: „Histologische Untersuchungen, Berlin 1862" ausführlicher dargestellten, von der herrschenden Lehre in wichtigen Puncten abweichenden Ansichten über die Entwickelung, Organisation und Thätigkeit der organischen Zelle, insbesondere der Pflanzenzelle, von Neuem geltend zu machen.

Im Ganzen laufen diese Ansichten darauf hinaus, neben dem Inhalt auch dem andern Bestandtheil der Zelle: der Haut, eine grössere physiologische Bedeutung beizulegen, als dies bei den übrigen Physiologen geschieht. Obgleich von den Letzteren allerdings der Inhalt als der eigentliche Sitz und Heerd der Zellenthätigkeit betont zu werden pflegt, so ist doch wohl Niemand, welcher die Rolle der Membran als Vermittlerin des Austausches zwischen Inhalt und Umgebung, so wie die Entwickelungsfähigkeit derselben in Abrede stellen möchte. Etwas Weiteres namentlich einen unmittelbaren Einfluss der Haut auf den chemischen Process in der Zelle, vermag aber am Ende doch auch Karsten nicht nachzuweisen; auch kann derselbe unmöglich verkennen, dass die Quelle für die Entwickelung, nämlich für das Wachsthum durch Bildung neuer Zellstoffmasse, ein Grund nicht in dieser selbst, sondern nur in dem flüssigen Inhalt liegen kann. Namentlich steht Karsten mit der herrschenden Ansicht, dass der Inhalt das Primäre an der Zelle ist, im Widerspruch, indem er meint, dass die Membran von Anfang an vorhanden sei, und dass es überhaupt keine hautlose Zustände von Zellen gäbe. Es hängt diese seine Ansicht damit zusammen, dass er die verschiedenen Schichten, wodurch sich die primäre Zellwand nach der gewöhnlichen Ansicht durch Abscheidung von Zellstoff aus dem Inhalte nach und nach verdickt, als ein System von ineinander geschichteten selbstständigen Zellen betrachtet, deren jede sich für sich entwickele; ferner dass er den Primordialschlauch, nämlich die die Innenwand auskleidende Protoplasmaschicht, als eine wirkliche Membran, und zwar als die jüngste innere Zelle, und ebenfalls den Zellenkern als eine echte aber kernlose Zelle auffasst, wobei er ausser Acht lässt, dass jene Protoplasmaschicht nach Innen gar nicht scharf begrenzt ist, und dass diese, so wie die Haut des Zellenkerns schon wegen der ganz verschiedenen chemischen Natur sich unmöglich in eine Zellstoffmembran umbilden kann.

Digitized by Google

Ausserdem ist nach Karsten der Inhalt der Zelle mit zahlreichen endogenen, sehr zarten Zellen erfüllt, und letztere zum Theil wieder mit kleineren, weshalb er in der Zelle einen viel complicirteren Organismus sieht, als nach der gewöhnlichen Ansicht, und die Existenz von einzelligen Thieren und Pflanzen bestreitet. Diesen complicirten Bau sucht der Verf. besonders am Brennhaar von *Urtica* ausführlicher nachzuweisen, indem er die mit wasserheller Flüssigkeit erfüllten Zwischenräume, welche zwischen den die Zellenhöhle durchsetzenden Schleimströmchen liegen, für wirkliche, mit einer Membran versehene Zellen hält, welche beim Oeffnen der Haarzelle heraustreten und zum Theil wieder mit Zellen erfüllt sein sollen. Die Circulation des Zellsaftes in jenen Schleimströmchen glaubt Karsten aus der ungleichen Beschaffenheit des Zellsaftes an verschiedenen Stellen der Zellenhöhle und aus der dadurch bedingten ungleichen endosmotischen Thätigkeit der verschiedenen endogenen Zellen, d. h. als eine einfache Diffusionserscheinung erklären zu können *).

Noch complicirter erscheint nach Karsten die Organisation der Zellen dadurch, dass er den Begriff Zelle auf eine Menge von Inhaltskörpern ausdehnt, welche sonst als Bläschen, Körner, Tropfen etc. aufgefasst werden, nämlich Amylum-, Chlorophyll- und Kleberkörner, Fett- und Schleimtröpfchen, Vacuolen, welche sämmtlich mit einer dünnen Membran umgeben sein sollen. Er nennt diese einfachen Zellen zum Unterschied von den Gewebezellen Secretionszellen und theilt denselben die Rolle zu, die im Zellsaft gelöste unorganische Materie in höher und höher combinirte Verbindungen umzusetzen, d. h. zu assimiliren, welche „Absonderungsstoffe" theils zur Ernährung der Haut der Mutterzelle, theils zur Bildung von Tochterzellen verwandt, theils in andere Regionen des Organismus geführt werden. Zu diesem Zweck werden dieselben verflüssigt und resorbirt. Auch sollen sich diese Stoffe in einer wechselnden Umsetzung, d. h. Auflösung und Neubildung befinden, indem kurz nach der Entstehung neuer Gliedzellen jene Stoffe aufgelöst und sogleich darauf in einer neuen Zelle wieder erzeugt werden. (Diese Erscheinung, dass das Chlorophyll u. dgl. vorher Bestandtheile der Mutterzelle und nach der Bildung von Tochterzellen Theile der letzteren sind, ergiebt sich übrigens nach der Theorie von der Vermehrung der Zelle durch Abschnürung des ganzen Inhalts ganz von selbst, ohne die Annahme einer Resorption und Wiedererzeugung, indem die Chlorophyllschläuche, welche vor der Theilung in der Mutterzelle eingeschlossen sind, nach der Theilung des Inhalts der letzteren natürlich als Inhalt der Tochterzellen erscheinen. Uebrigens giebt Karsten an, diesen Resorptionsprocess der Chlorophyllschläuche bei *Oedogonium* direct beobachtet zu haben.)

Einen andern Hauptpunct der Abhandlung bildet die Entstehung neuer Zellen. Karsten bestreitet sowohl die von Schleiden aufgestellte Theorie, wonach die Neubildung der Zellen von dem Zellkern ausgeht, als auch die von Mirbel und Mohl eingeführte und fast allgemein anerkannte Ansicht, wonach sich die Gewebezellen dadurch vermehren, dass der Primordialschlauch mit dem übrigen Inhalt einer Mutterzelle sich in 2 Portionen abschnürt, von denen jede sich mit einer neuen Zellenmembran

*) Cfr. Histologische Untersuchungen, p. 61.

Digitized by Google

umgiebt*). Nach Karsten entstehen neue Zellen nur frei in der Zellflüssigkeit als von Anfang an zwar kleine, aber vollkommene Zellen, welche nach und nach sich vergrössernd zusammenstossen und eine Scheidewand bilden. Für diese Ansicht stützt sich Karsten besonders auf Beobachtungen an *Spirogyra nitida* und *orthospira*, indem er hier fand, dass die Scheidewand schon vor der scheinbaren Einfaltung vorhanden war. Die letztere hält er nur für eine die Zellenvermehrung passiv begleitende Erscheinung, namentlich beruhe dieselbe bloss auf einer stellenweisen Zurückziehung des Chlorophylls bei hungernden Conferven oder darauf, dass wenn zwei entstandene Tochterzellen sich unvollständig berühren, die secundäre Zelle (Primordialschlauch) sich faltenartig zwischen dieselben senke.

Ebenso geschieht die gleichzeitig mit dem Auftreten zweier Tochterzellen statt findende Theilung der Kernzelle nach Karsten nicht, wie die gewöhnliche Ansicht ist, durch Einschnürung der Membrane der letzteren, sondern durch Neubildung zweier Tochterkernzellen frei in dem flüssigen Inhalte der Kernmutterzelle (cfr. Histolog. Unters. Fig. 83—85). Die Tochterzellen des Zellkerns werden entweder zu Gliederzellen oder wachsen (wie bei *Spirogyra Hornschuchii*) zu den napfförmigen Kreisfalten der Scheidewand hervor.

Eine Methode, deren sich der Verf. bei seiner Untersuchung mit Erfolg bediente, nämlich Düngung der Conferven mit organischen Stickstoffverbindungen, hat auch ein allgemeines Interesse. Es ergiebt sich nämlich, dass dadurch die Entstehung neuer Zellen befördert, dagegen das Wachsthum der Zellhäute beschränkt wird, während Mangel an Düngung umgekehrt die Neubildung von Zellen hindert, dagegen die bereits gebildeten Zellhäute veranlasst sich zu verdicken oder in Form von centripetalen Kreisfalten zu entwickeln.

Ein näheres kritisches Eingehen auf den Inhalt der Abhandlung würde den für die vorstehende Anzeige zugemessenen Raum überschreiten.

W.

---

*) So ist die von Mirbel und Mohl. Von einer Einfaltung der Mutterzellhaut, wie sie Karsten diesen Physiologen unterlegt, ist weder bei Diesem noch bei irgend einem Andern die Rede und kann nicht die Rede sein, da sich für eine solche Ansicht im ganzen Pflanzenreiche auch nicht die Spur eines Anscheins findet.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXV. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Analysen von Fluss- und Quellwässern Thüringens;

mitgetheilt von

Prof. Dr. H. Ludwig in Jena.

1. Quantitative Bestimmung des Kalks, der Talkerde und der Schwefelsäure im Wasser der Saale und zweier Quellen in der Nähe von Jena;

von A. Kromayer, Assistenten am chemisch-pharmaceutischen Institute zu Jena.

Sämmtliche Wässer wurden am 4. Februar 1860 geschöpft und sogleich in Untersuchung genommen. Es war die Frage zu erledigen, ob in denselben wirklich nur Kalk und keine Talkerde vorkomme, oder ob Wackenroder bei seinen früheren Untersuchungen den Talkerdegehalt dieser Wässer übersehen habe.

A. Quellwasser aus der Quelle im Garten der Neumühle.

a) 800 CC. desselben wurden mittelst oxalsauren Kalis gefällt, und nach eintägigem Stehen der oxalsaure Kalk gesammelt; er betrug 0,338 Grm. und lieferte 0,229 Grm. CaO,CO^2 = 0,128 CaO. Die 0,229 Grm. CaO,CO^2 in CaO,SO^3 verwandelt lieferten 0,307 Grm. desselben = 0,126 Grm. CaO. Das Mittel ist 0,127 Grm. Kalk.

1000 CC. Wasser würden also 0,158 Grm. Kalk enthalten.

b) Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit talkerdefreiem phosphorsauren Natron nebst Ammoniak gefällt. Nach eintägigem Stehen wurde die entstandene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gesammelt und geglüht. Es wurden 0,088 Grm. $2MgO,PO^5$ erhalten

Digitized by Google

= 0,0317 MgO = 0,0396 Promille MgO oder abgerundet 0,040 Promille MgO.

c) 600 Grm. Wasser wurden mit HCl angesäuert und mit BaCl gefällt. Es wurden erhalten 0,111 Grm. schwefelsaurer Baryt = 0,038 Grm. Schwefelsäure = 0,063 Promille SO^3.

Also 1000 CC. Wasser der Quelle der Neumühle enthalten:

CaO = 0,158 Grm.
MgO = 0,040 „
SO^3 = 0,063 „

Da die Prüfung auf Chlor nur Spuren desselben erkennen liess, so können alle nicht an SO^3 gebundene Basen an CO^2 gebunden werden.

SO^3: CaO = 0,063 : x; 40 : 28 = 0,063 : x; x = 0,044 CaO an 0,063 SO^3 gebunden zu 0,107 CaO, SO^3, 2HO.

0,158 CaO — 0,044 CaO = 0114 CaO an CO^2 gebunden.

CaO : CaO, CO^2 = 0,114 : x; 28 : 50 = 0,114 : x; x = 0,203 CaO, CO^2.

MgO : MgO, CO^2 = 0,04 : x; 20 : 42 = 0,04 : x; x = 0,084 MgO, CO^2.

1000 Grm. Wasser der Neumühlenquelle enthalten also

CaO, SO^3 + 2HO	= 0,135 Promille	(= 0,044 CaO + 0,063 SO^3 = 0,107 CaO, SO^3)
CaO, CO^2	= 0,203 „	im Kohlensäure-haltigen Wasser als doppeltkohlensaure Salze gelöst.
MgO, CO^2	= 0,084 „	
Chlormetalle	Spuren „	
Summa	0,422 Promille.	

Diese Quelle liegt tiefer als die folgende.

B. Das Wasser aus der Quelle oberhalb der Papiermühle.

a) 800 CC. desselben gaben 0,269 Grm. getrockneten oxalsauren Kalk und dieser 0,186 CaO, CO^2 = 0,104 CaO. 0,186 CaO, CO^2 gaben 0,257 Grm. CaO, SO^3 = 0,106 CaO. Mittel = 0,105 CaO. In 1000 CC. Wasser 0,131 CaO.

Digitized by Google

b) 800 CC. Wasser gaben 0,067 Grm. 2 MgO, PO^5 = 0,0241 MgO. In 1000 CC. = 0,0301 MgO.

c) 600 CC. Wasser gaben 0,030 BaO, SO^3 = 0,0103 SO^3 = 0,0171 Promille SO^3.

1000 Wasser enthalten:

CaO = 0,131 Promille.
MgO = 0,030 „
SO^3 = 0,017 „

Auch dieses Quellwasser enthielt nur Spuren von Chlor.

SO^3: CaO = 0,017 : x; x = 0,012 CaO an 0,017 SO^3 zu 0,029 CaO, SO^3 = 0,037 Promille CaO, SO^3 + 2HO und 0,131 — 0,012 = 0,119 CaO an CO^2 gebunden = 0,2125 CaO, CO^2.

MgO: MgO, CO^2 = 0,030 : x; x = 0,063 Promille MgO, CO^2.

1000 Grm. Wasser der Quelle oberhalb der Papiermühle enthalten

CaO, SO^3 + 2HO	= 0,037 Promille	(darin 0,012 CaO + 0,017 SO^3 = 0,029 CaO, SO^3)	
CaO, CO^2	= 0,213 „	} beide als doppelt-kohlensaure Salze in Wasser gelöst.	
MgO, CO^2	= 0,063 „		
Chlormetalle	Spuren		
Summa	0,313 Promille.		

Diese Quelle entspringt oberhalb der Quelle der Neumühle.

Bei den beiden genannten Quellen bestätigt sich aufs Neue das von G. Bischof aufgefundene geologische Gesetz, dass mit der Höhe des Ursprungs der Gehalt der Quellen an gelösten festen Bestandtheilen abnimmt. Beide angeführten Quellen nehmen ihren Ursprung im Mühlthale; die oberhalb der Papiermühle, als die höhergelegene ist ärmer, die im Garten der Neumühle, als die tieferliegende ist reicher an festen Bestandtheilen. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk in beiden Quellen ist nahezu derselbe, denn beide haben die gleichen Kalkschichten durchsickern müssen, aber Talkerdegehalt

Digitized by Google

und Gypsgehaltist bei der Neumühlenquelle bedeutender, da sie einen längeren Weg durch die Talkerdeführenden Mergel und den Gyps nehmen musste.

C. Wasser der Saale im Paradiese bei Jena geschöpft.

a) 1000 CC. gaben 0,087 Grm. oxalsauren Kalk und diese 0,069 Grm. CaO, CO^2 = 0,0386 CaO.

Jene 0,069 CaO, CO^2 in schwefelsauren Kalk umgewandelt lieferten 0,097 Grm. CaO, SO^3 = 0,039 CaO, Mittel

0,0386 $\frac{0,0776}{2}$ = 0,0388 CaO.
0,0390

b) 1000 CC. gaben 0,0128 Grm. 2MgO, PO^5 = = 0,0046 Grm. MgO.

c) 600 CC. gaben 0,033 Grm. BaO, SO^3 = 0,0113 Grm. SO^3 = 0,0188 Promille SO^3.

1000 Grm. Saalwasser enthalten sonach

CaO = 0,0388 Grm.
MgO = 0,0046 „
SO^3 = 0,0188 „

Das Saalwasser enthielt nur Spuren von Chlor.

SO^3: CaO = 0,0188 : x; x = 0,0131 CaO mit 0,0188 SO^3 zu 0,0319 CaO, SO^3 verbunden = 0,0403 CaO, SO^3 + 2 HO.

0,0388 — 0,0131 = 0,0257 Grm. CaO an CO^2 gebunden.

CaO: CaO, CO^2 = 0,0257: x; x = 0,0458 CaO, CO^2.

MgO: MgO, CO^2. = 0,0046: x = 0,00966 MgO, CO^2.

1000 Grm. Saalwasser enthalten

CaO, SO^3 + 2HO	= 0,0403 Grm.	(= 0,0131 CaO + 0,0188 SO^3 = 0,0319 CaO, SO^3)
CaO, CO^2	= 0,0458 „	
MgO, CO^2	= 0,0097 „	
Chlormetalle	Spuren	
Summa	0,0958 Promille.	

Zusammenstellung

	A.	B.	C.	
CaO, SO^3 + 2HO	= 0,135	— 0,037	— 0,040	Promille
CaO, CO^2	= 0,203	— 0,213	— 0,046	„
MgO, CO^2	= 0,084	— 0,063	— 0,010	„
MCl	Spur	— Spur	— Spur	
	0,422	— 0,313	— 0,096	Promille.

Digitized by Google

2. Analyse des Saalwassers von Naschhausen bei Dornburg; geschöpft im April 1860.

50 Unzen = 1461,6 Grm. Wasser wurden auf Professor Ludwig's Veranlassung von Hrn. Apotheker Eichemeyer in Dornburg zur Trockne eingedunstet und zur Analyse hierher gesandt.

Der Abdampfrückstand war graubräunlich gefärbt und wog bei 100° C. getrocknet = 0,270 Grm. = 0,185 Promille, davon waren

in HO löslich	= 0,151	= 0,1033 Promille
„ „ unlöslich	= 0,119	= 0,0814 „
	0,270	0,1847.

A. Analyse der wässerigen Lösung.

Die wässerige Lösung wurde auf 24 CC. gebracht und letztere in drei Theile zu je 8 CC. getheilt.

8 CC. Lösung gaben = 0,013 AgCl; mit 3 multiplicirt = 0,039 AgCl = 0,009 Cl = 0,0061 Promille Chlor. Das AgCl war frei von AgJ, wie die Prüfung mit NaO, CO^2, Auslaugen der Schmelze mit Wasser etc. bewies.

8 CC. Lösung gaben geglühten BaO, SO^3 = 0,040 Grm; 0,040 . 3 = 0,120 BaO, SO^3 = 0,039 SO^3 = 0,0260 Promille SO^3.

8 CC. Lösung gaben 0,011 CaO, CO^2 = 0,033 CaO, CO^2 = 0,018 CaO = 0,0123 CaO Promille.

Die von CaO befreiten 8 CC. Lösung gaben 0,010 Grm. 2 MgO, PO^5 = 0,003 MgO mit 3 multiplicirt = 0,009 MgO = 0,0061 Promille MgO.

Chlor, Kalk und Talkerde wurden in ein und derselben Flüssigkeit bestimmt.

8 CC. Lösung wurden auf circa 2 CC. eingedunstet und mit einer titrirten Indiglösung (100 CC. der Indiglösung entsprachen 1 Milligramm KO, NO^5) versetzt.

Es wurden verbraucht 1,4 CC. Indiglösung = 0,0014 KO, NO^5, mit 3 multiplicirt = 0,0042 KO, NO^5 = 0,0022 NO^5 = 0,0013 Promille NO^5.

50 Unzen Saalwasser, ebenfalls von Herrn Eichemeyer eingedampft (dem Wasser waren vor dem Ein-

Digitized by Google

dampfen 15 Tropfen verdünnter SO^3 zugesetzt worden) wurden auf Ammoniak und Kali untersucht.

Die wässerige Lösung des Abdampfrückstandes wurde mittelst BaCl genau von der SO^3 befreit, ohne überschüssiges BaCl anzuwenden, sodann die Lösung mit Platinchlorid versetzt, zum Syrup eingedunstet und letzterer mit Alkohol aufgenommen. Es bleibt ein äusserst geringer, unwägbarer Rückstand.

Der in Wasser unlösliche Theil des Abdampfrückstandes wurde auf Strontain geprüft, indem derselbe mit NaO,CO^2 gekocht wurde; die erhaltenen kohlensauren Salze wurden in HCl gelöst, die Lösung eingedunstet, die Chloride mit Alkohol übergossen und angezündet. Man sah zwar gegen das Ende der Verbrennung einige rothe Flämmchen, jedoch blieb wegen der Kalkflamme die Strontianreaction trüglich. Es hätten nach der Stromeyer'schen Methode salpetersaure Salze dargestellt werden müssen; der CaO,NO^5 löst sich in Alkohol, der SrO,NO^5 nicht, die Alkoholflamme würde mit letzteren allein dann entschiedener ausgefallen sein.

Zusammenstellung der Bestandtheile wässeriger Lösung.

1000 Theile enthalten:		oder auf Salze berechnet:	
CaO	= 0,0123	$CaO,SO^3 + 2HO$	= 0,0377
MgO	= 0,0061	$MgO,SO^3 + 7HO$	= 0,0168
SO^3	= 0,0266	MgCl	= 0,0087
Cl	= 0,0061	H^4NO,NO^5	= 0,0017
NO^5	= 0,0013		0,0649
(Hydratwasser d. $CaO,SO^3 + 2HO$ u. $MgO,SO^3 + 7HO$)	= 0,0165		
Alkali	= Spuren		
	0,0689		

Ich habe den schwefelsauren Kalk mit Hydratwasser berechnet, da letzteres erst bei 120° C. vollständig weggeht, ebenso die schwefelsaure Magnesia, welche ihr Hydratwasser erst bei 150° C. verliert.

Digitized by Google

B. Analyse des in Wasser unlöslichen Theiles.

Im Röhrchen erhitzt wurde der in HO unlösliche Theil schwarz, es destillirten theerige Producte und es entwichen ammoniakalische Dämpfe.

Der Glührückstand wurde mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, die trockene Masse mit verdünnter Salzsäure wieder aufgenommen und der unlösliche Theil auf einem Filter gesammelt.

Das Filter gab nach dem Verbrennen
0,011 Rückstand, davon ab
0,003 Filterasche, bleiben
0,008 Grm. SiO^2 = 0,0054 SiO^2 Promille.

Die salzsaure Lösung wurde auf 24 CC. gebracht und letztere in 3 Theile zu je 8 CC. getheilt.

Beim Versetzen mit Ammoniak trübte sich die Lösung durch Abscheidung von Spuren von Thonerde und Eisenoxyd.

8 CC. Lösung gaben 0,0323 CaO,CO^2; dieser mit 3 multiplicirt 0,0969 CaO, CO^2 = 0,0542 CaO = 0,0370 Promille CaO.

8 CC. Lösung gaben 0,004 BaO,SO^3; 3 . 0,004 = 0,0012 = 0,0040 SO^3 = 0,0027 Promille SO^3.

8 CC. Lösung wurden mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure geprüft, es trat eine schwach gelbe Färbung ein.

Zusammenstellung der Bestandtheile der sauren Lösung.

1000 Theile Saalwasser enthalten:

Einzelne Bestandtheile.		Verbindungen.	
CaO	= 0,0370	CaO, CO^2	= 0,0628
SO^3	= 0,0027	CaO,SO^3+2HO	= 0,0057
SiO^2	= 0,0054	SiO^2	= 0,0054
CO^2	= 0,0276		0,0739
Hydratwasser des CaO,SO^2+2HO	= 0,0012		
	0,0739		

Digitized by Google

A) Summe der Verbindungen wässeriger Lösung = 0,0649
B) „ „ „ saurer „ = 0,0739

0,1388

Stickstoffhaltige organische Substanzen = 0,0459

0,1847

1000 Theile Saalwasser bei Dornburg (Naschhausen) geschöpft enthalten:

an einzelnen Bestandtheilen.		an Verbindungen.	
CaO	= 0,0493	CaO, CO^2	= 0,0628
MgO	= 0,0061	$CaO, SO^3 + 2HO$	= 0,0434
H^4NO	= 0,0004	$MgO, SO^3 + 7HO$	= 0,0168
SO^3	= 0,0293	MgCl	= 0,0087
Cl	= 0,0061	H^4NO, NO^5	= 0,0017
NO^5	= 0,0013	Stickstoffhaltige org. Subtanzen	= 0,0459
Stickstoffhaltige org. Substanzen	= 0,0459	Kieselerde	= 0,0054
PO^5	nicht	Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde	Spuren
Fe^2O^3	bestimmbare		
Al^2O^3	Mengen	Summe	0,1847
SiO^2	= 0,0054		Promille.
	0,1238.		

Das Wasser der Saale bei Dornburg (Naschhausen) ist weit reicher an Talkerde-Salzen als das bei Jena geschöpfte Saalwasser.

---

3. Vergleichende Analyse des Wassers vom Fürstenbrunnen und des Wassers vom Schwarzberg bei Wöllnitz in der Nähe von Jena.

Herr Bürgermeister Hering aus Wöllnitz übertrug mir zu Anfang des Jahres 1857 die Analyse der beiden genannten Wässer, um zu entscheiden, welches von beiden sich am besten zur Bierbereitung eigne. Hier folgt das Resultat beider Analysen:

A. Das Fürstenbrunnenwasser

ergab bei unmittelbarer qualitativer Analyse: kleine Mengen von kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem

Kalk, nebst einer Spur von Chlormetall. Bei Abdampfung lieferte es 0,190 Promille festen Rückstand, was annähernd $^1/_{5000}$ beträgt (1 Th. gelöste Salze auf 5000 Th. Wasser). Der Rückstand war weiss und seine Analyse ergab neben den obengenannten, im Wasser unmittelbar nachweisbaren Bestandtheilen auch noch etwas schwefelsaure Talkerde und eine Spur salpetersauren Kalk.

Bei der quantitativen Analyse lieferten 500 Grm. des Fürstenbrunnenwassers 0,150 Grm. oxalsauren Kalk, welche bei schwachem Glühen 0,106 Grm. kohlensauren Kalk gaben, entsprechend 0,0594 Grm. reinem Kalk = 0,1188 Promille Kalk.

Dieselben 500 Grm. Wasser gaben 0,008 Grm. gelinde getrocknete phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, entsprechend 0,00133 Grm. reiner Talkerde = 0,00266 oder abgerundet 0,0027 Promille reiner Talkerde.

Auf 5000 Th. Wasser beträgt dies 0,5936 Th. Kalk und 0,0133 Th. Talkerde; zusammen 0,6099 Th. Kalk und Talkerde.

B. Das Schwarzbergwasser

gab bei unmittelbarer qualitativer Untersuchung an Ort und Stelle ebenfalls kohlensauren Kalk und schwefelsauren Kalk, aber in etwas grösserer Menge als das Fürstenbrunnenwasser, auch eine Spur von Chlormetall.

Beim Abdampfen lieferte dieses Wasser 0,30 Promille festen Rückstand oder genau $1^1/_2$ Th. auf 5000 Th. Wasser. Der Rückstand war weiss und enthielt neben den obengenannten unmittelbar im Wasser entdeckbaren Bestandtheilen auch etwas schwefelsaure Talkerde (etwas reichlicher als im Fürstenbrunnenwasser vorhanden) und eine deutlicher auftretende Spur salpetersauren Kalks als das Fürstenbrunnenwasser.

500 Grm. Schwarzbergwasser gaben 0,193 Grm. oxalsauren Kalk, die beim Glühen 0,143 Grm. kohlensauren

Digitized by Google

Kalk hinterliessen, entsprechend 0,0801 Grm. Kalk = 0,1602 Promille CaO.

Dieselben 500 Grm. Wasser lieferten 0,036 Grm. phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, darin 0,0059 Grm. Talkerde = 0,0118 Promille Talkerde (4mal mehr MgO als im Fürstenbrunnenwasser).

Auf 5000 Theile Schwarzbergwasser beträgt dies 0,8008 Th. Kalk und 0,0587 Th. Talkerde; zusammen 0,8595 Th. Kalk und Talkerde.

Organische Stoffe fanden sich weder im Schwarzbergwasser noch im Fürstenbrunnenwasser, wenigstens konnten sie in jenem Rückstande aus 500 Grm. Wasser nicht nachgewiesen werden. Es möchte also das Fürstenbrunnenwasser als das reinere, dem Schwarzbergwasser zum Bierbrauen vorzuziehen sein. (Jena, d. 8. Febr. 1857.)

---

4. Das Wasser des Brunnens zu Vierzehnheiligen bei Jena.

Der Brunnen (1453 entdeckt), der einzige des Ortes, gab einst die Veranlassung zur Wahl der Stelle zum Bau der Wallfahrtskirche („Wohl durch des Feuers Macht erprobt, vom wilden Kriegessturm umtobt, schaut's jetzt, ein halbzerstörtes Haus, vom Schlachtfeld in das Land hinaus; doch quillt noch drinn', aus Gotteswort, ein Himmelsbrünnlein fröhlich fort, und jeder himmlisch wird erquickt, der gläubig in das Brünnlein blickt!"). Er quillt aus der Tiefe der Erde, ohne irgend einen Fall, an der Stelle zu Tage, wo er gefasst ist, im nördlichen Theile des Dorfes, liefert so viel Wasser, dass nie ein Mangel daran eingetreten ist und bildet den Anfang (Grafft) des Lutzenbachs, welcher über Krippendorf, Altengönne, Lehesten, Nerkewitz, wo er zwei Mühlen treibt, gehet und durch den Neuengönnergrund oberhalb Dornburg in die Saale fliesst.

Das Wasser des Brunnens, gleichmässig, welches auch bei anhaltendem Regenwetter sich weder trübt, noch wesentlich zunimmt, so wie bei Trockenheit nicht schwindet,

Digitized by Google

ist bei der grössten Hitze von seltener Frische und Erquickung und bei der ärgsten Kälte bleibt sein Becken von 4 Fuss Tiefe, von einem Häuschen bedeckt, stets frei von Eis und hält selbst den kleinen Teich, in den es abläuft, meist offen. Eine analytische Untersuchung des vor Zeiten für einen Wunderbrunnen gehaltenen Wassers durch Prof. Dr. Ludwig in Jena (Frühling 1858) hat ergeben, dass sich dieses Wasser nicht weit in seiner Zusammensetzung und der Menge seiner gelösten Substanzen von benachbarten Quellen Jenas und der Umgegend unterscheidet. Es ist ein farblos klares, wohlschmeckendes Wasser, enthält nur $^1/_{5500}$ (= 0,183 Promille) aufgelöste erdige Stoffe und Salze. Diese bestehen der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde, beide in Wasser durch Vermittelung von Kohlensäure als doppeltkohlensaure Salze in Lösung erhalten und beim Kochen, wegen Entweichens der Kohlensäure, als einfach kohlensaure Salze niederfallend. Diesen erdigen Salzen sind Spuren von Kochsalz und Gyps beigesellt. Organische Substanzen sind nicht vorhanden. Wegen seiner Armuth an festen Bestandtheilen und besonders wegen des geringen Gypsgehaltes und der Abwesenheit organischer Substanzen verdient es ein reines Wasser genannt zu werden, im Vergleich mit vielen Quellwassern der Umgegend, in denen die genannten Salze in grösserer Menge vorhanden sind.

Die fast wiesenlose und theils wasserarme Hochebene zwischen der Saale und der Ilm, auf welcher Vierzehnheiligen liegt, ist ein Theil der Thüringer Platte, welche sich an die nördlichen Theile des Thüringer Waldes anschliesst und liegt fast in gleichem Niveau mit den durch das Saalthal getrennten Höhen der osterländischen Saale und des meissner Gebiets der Grafschaft Camburg. Einschnitte in die Hochebene bilden, ausser vielen kurzen Schluchten am steilen Saalrande

1) das Mühlthal mit dem Leutrabache, das

Digitized by Google

von Jena in 2 Hauptstrassen (westlich nach Weimar, nördlich nach Apolda) in die Hochebene hinausläuft;

2) der Gönnagrund mit dem Lutzenbache;

3) der Hirschroder Grund mit seinem Bache, nach der Ilm hin;

4) der Oberndorfer Grund, der südlich von Kapellendorf beginnt und bei Herressen ausläuft, und

5) der sanfte Utenbacher Grund, der bei Wormstädt beginnt und nach Apolda ausläuft.

Die Abhänge nach der Saale hin haben meist wenig und flüchtige Erdkrume, mit Muschelkalksteingerölle und zu Tage liegende Felsenformationen, während die Hochebene selbst zum grossen Theile schweren lehmigen Boden mit fetter Lettenunterlage hat und gänzlichen Mangel an Sand und Bausandsteinen leidet. Auf dem höchsten Puncte dieser Hochebene liegt $1^1/_3$ Stunde von Jena, eben so weit von Apolda, $2^1/_2$ Stunde von Weimar, mitten unter Grossherzogl. Weimarischen Dörfern 4 Stunden von ihrer Amtsstadt Camburg die Herzoglich Meiningische Parcelle Vierzehnheiligen (29^0 12′ 11″ L. und 50^0 58′ 15″ Br.) an der Strasse von Magdala nach Dornburg, welche Heerweg genannt, den 1150 Fuss hohen Rücken der Hochebene bildet, an dem sich die Wasser der Saale und Ilm theilen. (Pfarrer Eduard Bohn, Vierzehnheiligen in Thüringen; 1858. S. 1—2 und S. 40—41).

Drei verschiedene Wasserproben aus Quellen in der Nähe von Apolda durch Herrn Fr. Uhlstein daselbst geschöpft und mir (im August 1853) zur Analyse übergeben, lieferten 0,18 — 0,24 und 0,82 Promille Abdampfrückstand. Derselbe bestand bei allen drei Wassern hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk, mit kleinen Mengen von kohlensaurer Talkerde, wenig schwefelsaurem Kalk und Spuren von Chlornatrium. Nähere Angaben über die Quellen selbst habe ich nicht erhalten können.

Digitized by Google

5. Analysen einiger Quellwässer aus der Nähe von Buttstädt.

Diese Analysen wurden von Hrn. Apotheker Rückoldt in Buttstädt, einem Schüler Wackenroders, in den Jahren 1851 und 1856 mit grosser Sorgfalt angestellt, als es sich darum handelte, Buttstädt mit reinem Trinkwasser zu versorgen.

Als Bestandtheile sämmtlicher Quellen ergaben sich bei der qualitativen Analyse Kalk, Talkerde, Natron, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Spuren von Kieselerde.

Der Kalk wurde quantitativ bestimmt durch Fällung einer gewogenen Menge von Wasser mittelst oxalsauren Kalis bei Gegenwart von etwas freier Oxalsäure; die Talkerde aus der auf solche Weise vom Kalk befreiten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron und überschüssiges Ammoniak, Sammeln der nach 24stündigem Stehen krystallinisch abgeschiedenen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde und Glühen. Der Glührückstand wurde als $2MgO, PO^5$ in Rechnung gesetzt. Der erhaltene oxalsaure Kalk aber wurde durch gelindes Glühen in kohlensauren Kalk CaO, CO^2 verwandelt und aus diesem der Kalk berechnet. Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum aus einer neuen Menge des mit etwas Salzsäure angesäuerten Wassers in Form von BaO, SO^3 gefällt und aus dem geglühten Niederschlage die Schwefelsäure berechnet. Ueberall wurde auf die Spuren etwaiger Filterasche Rücksicht genommen.

Das Chlor des vorhandenen Chlornatriums wurde aus einer mit Salpetersäure angesäuerten frischen Menge des Wassers mittelst salpetersaurem Silberoxyd gefällt und aus dem scharf getrockneten Ag Cl direct das entsprechende Chlornatrium berechnet. Das Natron wurde direct aus Abdampfrückständen des Wassers mittelst antimonsauren Kalis auch qualitativ nachgewiesen.

Die Kieselerde fand sich in unwägbaren Mengen, bei Benutzung von 500 bis 700 Grm. Wassers. Sie wurde

Digitized by Google

an dem unlöslich bleibenden weissen Rückstande erkannt, sobald man das Wasser zur Trockne verdampft hatte und das Abgedampfte in Salzsäure löste.

Mit jedem Wasser und bei jeder einzelnen Bestimmung des Kalks, der Talkerde, Schwefelsäure und des Chlors wurden 3 quantitative Bestimmungen gemacht und das Mittel daraus auf 1000 Gewichtstheile Wassers berechnet.

Die analysirten Wässer lassen sich in zwei Klassen bringen:

1) solche, in denen der kohlensaure Kalk vorherrscht und
2) solche, in denen der schwefelsaure Kalk überwiegt.

Bei Benutzung des Wassers in der Haushaltung ist dem Wasser mit kohlensaurem Kalk der Vorzug zu geben vor denen, welche schwefelsauren Kalk (das ist Gyps) enthalten.

A. Quellwässer mit vorherrschendem kohlensauren Kalk.

I. Wasser der Quelle auf dem Wege von Buttstädt nach Niederreissen, unweit der Ziegelei bei Buttstädt.

Zu jeder einzelnen Analyse dienten 554,032 Grm. Wasser.

a) Gefundener kohlensaurer Kalk: 0,094 — 0,093 — 0,093 Grm. CaO, CO^2; im Mittel also 0,0933 Grm. CaO, CO^2 aus 554,032 Grm. Wasser, mithin in 1000 Grm. Wasser 0,1624 Grm. CaO, CO^2, entsprechend 0,0909 Promille reinem Kalk CaO.

b) Erhalten: phosphorsaure Talkerde $2MgO, PO^5$, 0,112 — 0,114 — 0,114 Grm. $2MgO, PO^5$; im Mittel 0,1133 Grm. $2MgO, PO^5$, welche entsprechen 0,0737 Promille Talkerde MgO.

c) Erhalten: 0,011 — 0,011 — 0,008 Grm. schwefelsauren Baryt; im Mittel 0,010 Grm. BaO, SO^3 = 0,0181 Promille BaO, SO^3 = 0,0062 Grm. Schwefelsäure in 1000 Grm. Wasser.

Digitized by Google

d) Das erhaltene Chlorsilber wog 0,100 — 0,082 — 0,074 Grm.; im Mittel 0,0853 Grm. = 0,1540 Promille Ag Cl, entsprechend 0,0627 Promille Chlornatrium Na Cl.

Auf bekannte Weise auf Salze berechnet erhält man folgende Zusammensetzung.

1000 Grm. Quellwasser enthalten

Kohlens. Kalk = CaO, CO^2	= 0,1541 Grm.	(= 0,0866 Grm. CaO)
„ Talkerde = MgO, CO^2	= 0,1548 „	(= 0,0737 „ MgO)
Schwefels. Kalk = CaO, SO^3	= 0,0105 „	(= 0,0043 CaO +
Chlornatrium = Na Cl	= 0,0627 „	0,0062 SO^3)
Summa der Salze	0,3821 Grm.	

II. Niederreisser Quelle. (Quelle des grossen Riethes unweit des Pelikanhügels). Zu jeder Kalk- und Talkbestimmung dienten 537,132 Grm. Wasser.

a) Gefundener kohlensaurer Kalk 0,102 — 0,100 — 0,100 Grm.; im Mittel 0,1007 Grm. CaO, CO^2 = 0,1874 Promille CaO, CO^2 = 0,1049 Grm. Kalk CaO in 1000 Grm. Wasser.

b) Erhaltene phosphorsaure Talkerde 0,048 — 0,038 — 0,030 Grm.; im Mittel 0,0387 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,0720 Promille $2MgO\ PO^5$ = 0,0259 Promille Talkerde MgO.

Zur Schwefelsäurebestimmung und Chlorbestimmung dienten jedesmal 716,176 Grm. Wasser.

c) Erhaltener schwefelsaurer Baryt 0,012 — 0,007 — 0,007 Grm.; im Mittel 0,0087 Grm. BaO, SO^3 = 0,0121 Promille BaO, SO^3 = 0,0041 Promille Schwefelsäure SO^3.

d) Erhaltenes Chlorsilber 0,010 — 0,010 = 0,005 Grm.; im Mittel 0,0083 Grm. Ag Cl = 0,0115 Promille Ag Cl, entsprechend 0,0047 Promille Chlornatrium NaCl.

1000 Gewichtstheile Wasser der Niederreisser Quelle enthalten sonach

Kohlens. Kalk CaO, CO^2	= 0,1821 Gew.-Th.	(= 0,1020 CaO)
„ Talkerde MgO, CO^2	= 0,0594 „ „	(= 0,0259 MgO)
Schwefels. Kalk = CaO, SO^3	= 0,0070 „ „	(= 0,0029 CaO
Chlornatrium = Na Cl	= 0,0047 „ „	+ 0,0041 SO^3)
Summa	0,2532 Gew.-Th. Salze.	

Digitized by Google

III. Stiebsdorfer Quellwasser.

a) Kalkbestimmung:

626,654 Grm. Wasser gaben 0,121 Grm. CaO, CO^2
537,132 „ „ „ 0,105 „ „ „
537,132 „ „ „ 0,101 „ „ „

Im Mittel lieferten sonach 1000 Grm. Wasser 0,1924 Grm. CaO, CO^2 = 0,1077 Promille Kalk CaO.

b) 626,654 Grm. Wasser gaben 0,117 Grm. $2MgO, PO^5$
537,132 „ „ „ 0,079 „ „ „
537,132 „ „ „ 0,071 „ „ „

Auf 1000 Grm. Wasser kommen hiernach 0,1569 Grm. $2MgO, PO^5$, entsprechend 0,0565 Promille Talkerde MgO.

c) Zu jeder der 3 Schwefelsäurebestimmungen dienten 716,176 Grm. Wasser; es wurden erhalten 0,006 — 0,011 — 0,009 Grm. BaO, SO^3, im Mittel also 0,0087 Grm. BaO, SO^3 = 0,0121 Promille BaO, SO^3 = 0,00415 Promille Schwefelsäure.

d) Zu jeder der drei Chlorbestimmungen dienten 537,132 Grm. Wasser. Erhalten 0,010 — 0,015 — 0,005 Grm. Chlorsilber; im Mittel also 0,010 Grm. AgCl = 0,0186 Promille AgCl, entsprechend 0,0076 Promille Chlornatrium NaCl.

1000 Gew. Th. Stiebsdorfer Quellwasser enthalten demnach

Kohlens. Kalk CaO, CO^2	= 0,1871 Gew.-Th.	(= 0,1048 CaO)
„ Talkerde MgO, CO^2	= 0,1187 „ „	(= 0,0565 MgO)
Schwefels. Kalk CaO, SO^3	= 0,0071 „ „	(= 0,0029 CaO
Chlornatrium NaCl	= 0,0076 „ „	+ 0,0042 SO^3)
Summa	0,3205 Gew.-Th. Salze.	

IV. Wasser der Quelle des Seilergrundes.

Zu jeder einzelnen Kalk- und Talkerdebestimmung dienten 537,132 Grm. Wasser.

a) Erhaltener kohlensaurer Kalk 0,112 — 0,113 — 0,113 Grm.; im Mittel 0,1127 Grm. CaO, CO^2 = 0,2098 Promille CaO, CO^2 = 0,1175 Promille CaO.

Digitized by Google

b) Gefundene phosphorsaure Talkerde 0,033 — 0,063 — 0,037 Grm.; im Mittel 0,0443 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,0824 Promille $2MgO, PO^5$ = 0,0297 Promille MgO.

Zu jeder einzelnen Schwefelsäure- und Chlorbestimmung dienten 626,654 Grm. Wasser.

c) Erhaltener schwefelsaurer Baryt 0,014 — 0,011 — 0,015 Grm.; im Mittel 0,0133 Grm. BaO,SO^3 = 0,0214 Promille BaO, SO^3 = 0,0073 Promille SO^3.

d) Gefundenes Chlorsilber 0,017 — 0,011 — 0,006 Grm.; im Mittel 0,0113 Grm. AgCl = 0,0180 Promille AgCl = 0,0073 Promille NaCl.

1000 Gew.-Th. Wasser der Quelle des Seilergrundes enthalten:

Kohlens. Kalk, CaO, CO^2	= 0,2007	(= 0,1124 CaO)
„ Talkerde, MgO, CO^2	= 0,0624	(= 0,0297 MgO)
Schwefels. Kalk, CaO, SO^3	= 0,0124	(= 0,0051 CaO
Chlornatrium, NaCl	= 0,0073	+0,0073 SO^3)
Summa	0,2828 Gew.-Th. Salze.	

B. Wasser mit vorherrschendem schwefelsauren Kalk.

V. Wasser des Klingenteichs.

Zu jeder einzelnen Bestimmung des Kalks, der Talkerde, Schwefelsäure und des Chlors dienten 554,032 Grm. Wasser.

a) Kalkbestimmung. Erhalten: 0,702 — 0,494 — 0,586 Grm. kohlensauren Kalk; im Mittel also 0,594 Grm. CaO, CO^2 = 1,0721 Promille CaO, CO^2 = 0,6004 Promille Kalk CaO.

b) Talkerdebestimmung. Erhalten: 0,366 — 0,269 — 0,471 Grm. $2MgO, PO^5$; im Mittel also 0,3687 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,6654 Promille $2MgO, PO^5$ = 0,2398 Promille Talkerde MgO.

c) Schwefelsäurebestimmung. Erhalten: 1,918 — 1,839 — 1,879 Grm. BaO, SO^3; im Mittel also 1,8787 Grm. BaO, SO^3 = 3,3908 Promille BaO, SO^3 = 1,1642 Promille Schwefelsäure SO^3.

Digitized by Google

d) Chlorbestimmung. Erhalten: 0,028 — 0,025 — 0,027 Grm. AgCl; im Mittel also 0,0267 Grm. AgCl = 0,0481 Promille AgCl. entsprechend 0,0196 Promille Chlornatrium NaCl.

1000 Gew.-Th. des Wassers des Klingenteichs enthalten sonach

Schwefels. Kalk	CaO, SO^3	= 1,4581 Gew.-Th.	(= 0,6004 CaO + 0,8577 SO^3)
„ Talkerde	MgO, SO^3	= 0,4598 „ „	(= 0,1533 MgO + 0,3065 SO^3)
Kohlens. Talkerde	MgO, CO^2	= 0,1816 „ „	(= 0,0865 MgO)
Chlornatrium	NaCl	= 0,0196 „ „	
	Summa	2,1191 Gew.-Th.	Salze.

VI. Wasser der Quelle auf der sogenannten Kunst.

Auch hier dienten zu jeder Einzelbestimmung 554,032 Grm. Wasser.

a) Erhalten: 0,486 — 0,515 — 0,709 Grm. kohlensauren Kalk; im Mittel also 0,564 Grm. CaO, CO^2 = 1,0179 Promille kohlensauren Kalk = 0,5700 Promille Kalk CaO.

b) Phosphorsaure Talkerde = 0,519 — 0,498 — 0,299 Grm. gefunden; im Mittel also 0,4387 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,7917 Promille $2MgO, PO^5$ = 0,2853 Promille Talkerde MgO.

c) Schwefelsauren Baryt = 1,884 — 1,887 — 1,837 Grm. gefunden; im Mittel also 1,8693 Grm. BaO, SO^3 = 3,3746 Promille BaO, SO^3 = 1,1586 Promille Schwefelsäure SO^3.

d) Chlorsilber = 0,020 — 0,130 — 0,147 — 0,064 Grm.; im Mittel 0,0902 Grm. AgCl, = 0,1629 Promille AgCl, entsprechend 0,0664 Promille Chlornatrium NaCl.

1000 Gew.-Th. Wasser der sogenannten Kunst enthalten:

Schwefels. Kalk	CaO, SO^3	= 1,3843 Gew.-Th.	(= 0,5700 CaO + 0,8143 SO^3)
„ Talkerde	MgO, SO^3	= 0,5164 „ „	(= 0,1721 MgO + 0,3443 SO^3)
Kohlens. Talkerde	MgO, CO^2	= 0,2377 „ „	(= 0,1132 MgO)
Chlornatrium	NaCl	= 0,0664 „ „	
	Summa	2,2048 Gew.-Th.	Salze.

Digitized by Google

VII. Wasser aus der Quelle am Kleffer (Klefferbrunnen).

Die Kalk- und Talkerdebestimmungen wurden jede mit 447,610 Grm. Wasser ausgeführt.

a) Kalkbestimmung. Erhalten: 0,672 — 0,667 — 0,675 Grm. CaO, CO^2; im Mittel also 0,6713 Grm. CaO, CO^2 = 1,500 Promille CaO, CO^2 = 0,840 Promille Kalk CaO.

b) Talkerdebestimmung. Erhalten: 0,195 — 0,200 — 0,192 Grm. $2MgO, PO^5$; im Mittel 0,196 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,458 Promille $2MgO, PO^5$ = 0,158 Promille Talkerde MgO.

Die Schwefelsäure- und Chlorbestimmungen wurden jede mit 358,522 Grm. Wasser gemacht.

c) Schwefelsäurebestimmung. Erhalten: 1,332 — 1,335 — 1,330 Grm. BaO, SO^3; im Mittel 1,3323 Grm. BaO, SO^3 = 3,715 Promille BaO, SO^3 = 1,2583 Promille Schwefelsäure SO^3.

d) Chlorbestimmung. Erhalten: 0,295 — 0,275 — 0,287 Grm. AgCl; im Mittel also 0,2857 Grm. AgCl = 0,799 Promille AgCl, entsprechend 0,325 Promille Chlornatrium NaCl.

1000 Gew.-Th. Wasser des Klefferbrunnens enthalten:

Schwefels. Kalk CaO, SO^3	= 2,040	Gew.-Th.	(= 0,840 CaO + 1,200 SO^3)
„ Talkerde MgO, SO^3	= 0,087	„ „	(= 0,029 MgO + 0,058 SO^3)
Kohlens. Talkerde MgO, CO^2	= 0,271	„ „	(= 0,129 MgO)
Chlornatrium NaCl	= 0,325	„ „	
Summa	2,723	Gew.-Th.	Salze.

VIII. Wasser des Pumpbrunnens auf der Windhebe. Enthielt etwas organische Substanz.

Bei allen Bestimmungen dienten je 537,132 Grm. Wasser.

a) Kalk. Erhalten: 0,863 — 0,857 — 0,867 Grm. CaO, CO^2; im Mittel also 0,8623 Grm. CaO, CO^2 = 1,6053 Promille CaO, CO^2 = 0,899 Promille Kalk CaO.

b) Talkerde. Erhalten: 0,182 — 0,207 — 0,175 Grm. $2MgO, PO^5$; im Mittel 0,188 Grm. $2MgO, PO^5$ =

Digitized by Google

0,350 Promille $2MgO, PO^5$ = 0,1261 Promille Talkerde MgO.

c) Schwefelsäure. Erhalten: 2,077 — 2,092 — 2,087 Grm. BaO, SO^3; im Mittel also 2,0853 Grm. BaO, SO^3 = 3,8823 Promille BaO, SO^3 = 1,333 Promille Schwefelsäure SO^3.

d) Chlor. Erhalten: 0,425 — 0,409 — 0,412 Grm. AgCl; im Mittel 0,4153 Grm. AgCl = 0,773 Promille AgCl, entsprechend 0,3151 Promille Chlornatrium NaCl.

1000 Gew.-Th. des Wassers enthalten sonach:

Schwefels. Kalk CaO, SO^3	= 2,1833	Gew.-Th.	(= 0,8990 CaO + 1,2843 MgO)
„ Talkerde MgO, SO^3	= 0,0731	„ „	(= 0,0244 MgO + 0,0487 SO^3)
Kohlens. Talkerde MgO, CO^2	= 0,2136	„ „	(= 0,1017 MgO)
Chlornatrium NaCl	= 0,3151	„ „	
Summa	2,7851	Gew.-Th.	Salze.

IX. Wasser des Pumpbrunnens auf dem Kuhtanze.

Zu jeder Kalk- und Talkerdebestimmung dienten 537,132 Grm. Wasser.

a) Kalk. Erhalten: 0,175 — 0,171 — 0,175 Grm. CaO, CO^2; im Mittel also 0,1737 Grm. CaO, CO^2 = 0,3233 Promille CaO, CO^2 = 0,1810 Promille Kalk CaO.

b) Talkerde. Erhalten: 0,142 — 0,077 — 0,027 Grm. $2MgO, PO^5$; im Mittel also 0,082 Grm. $2MgO, PO^5$ = 0,0295 Grm. MgO = 0,0549 Promille Talkerde MgO.

Zu jeder Schwefelsäure- und Chlorbestimmung dienten 716,176 Grm. Wasser.

c) Schwefelsäure. Erhalten: 0,442 — 0,450 — 0,428 Grm. BaO, SO^3; im Mittel 0,440 Grm. BaO, SO^3 = 0,6143 Promille BaO, SO^3 = 0,2109 Promille Schwefelsäure SO^3.

d) Chlor. Erhalten: 0,116 — 0,103 — 0,095 Grm. AgCl; im Mittel also 0,1047 Grm. AgCl = 0,1462 Promille AgCl, entsprechend 0,0595 Promille Chlornatrium NaCl.

Digitized by Google

1000 Gew.-Th. Wasser enthalten sonach:

Schwefels. Kalk CaO, SO^3	= 0,3585	Gew.-Th.	(= 0,1476 CaO + 0,2109 SO^3)
Kohlens. Kalk CaO, CO^2	= 0,0598	„ „	(= 0,0334 CaO)
„ Talkerde MgO, CO^2	= 0,1152	„ „	(+ 0,0549 MgO)
Chlornatrium Na Cl	= 0,0595	„ „	
Summa	0,5930	Gew.-Th.	Salze.

Zusammenstellung aller Analysen.

A. Wässer mit vorherrschenden kohlensauren Erdalkalien.

	I.	II.	III.	IV.	
CaO, CO^2	0,1541	0,1821	0,1871	0,2007	Promille
MgO, CO^2	0,1548	0,0594	0,1187	0,0624	„
CaO, SO^3	0,0105	0,0070	0,0071	0,0124	„
Na Cl	0,0627	0,0047	0,0076	0,0073	„
	0,3821	0,2532	0,3205	0,2831	Promille.

B. Wässer mit vorherrschendem schwefelsauren Kalk.

	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	
CaO, SO^3	1,4581	1,3843	2,0400	2,1833	0,3585	Promille
MgO, SO^3	0,4598	0,5164	0,0870	0,0731	—	„
CaO, CO^2	—	—	—	—	0,0598	„
MgO, CO^2	0,1816	0,2377	0,2710	0,2136	0,1152	„
Na Cl	0,0196	0,0664	0,3250	0,3151	0,0595	„
	2,1191	2,2048	2,7230	2,7851	0,5930	Promille.

Allen untersuchten Wässern aus Buttstädts Nähe ist eine namhafte Menge von Talkerdesalzen eigenthümlich.

Der Gehalt an schwefelsaurer Talkerde steigt bis 0,5164 Promille, der Gehalt an kohlensaurer Talkerde bis 0,2710 Promille. Der höchste Gehalt an schwefelsaurem Kalk ist 2,1833 Promille. Der höchste Kochsalzgehalt 0,3250 Promille.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs;

von

H. Will und W. Körner.

(Fortsetzung und Schluss aus Bd. CLXV. Hft. 2. pag. 144.)

Die auf einer eigenthümlichen Beweglichkeit der Elemente der Senfölgruppe beruhende Metamorphose der vorstehend beschriebenen Metallverbindungen, — welche constant Schwefelsäure, aber nicht stets Senföl als Zersetzungsproducte liefern — tritt am Klarsten in dem Verhalten der Silberverbindung zu Tage, welche wir in dieser Beziehung einer genaueren Untersuchung unterworfen haben. Dieses Verhalten bietet den Schlüssel zur Erklärung der merkwürdigen Thatsache, dass bei der Zersetzung des myronsauren Kalis unter dem Einfluss eines Ferments neben Senföl, Zucker und Schwefelsäure stets auch freier Schwefel auftritt, eine Erscheinung, welche jedenfalls beweist, dass ausser den genannten vier, noch ein fünftes Gährungsproduct in dem mit Wasser angerührten schwarzen Senf enthalten sein muss.

Behandelt man die in reinem Wasser aufgeschlämmte Silberverbindung $C^8H^5NAg^2S^4O^8$, mit Schwefelwasserstoff, so wird das Gemenge sogleich schwarz und nach vollendeter Zersetzung scheidet sich ein Gemenge von Schwefelsilber und Schwefel ab, welches beide Körper zu gleichen Aequivalenten enthält, wie die folgende Bestimmung zeigt.

1,3613 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages gaben 1,3988 Chlorsilber.

Es entspricht dies:

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
Ag^2	216	77,1	77,3
S^4	64	22,9	—
	280	100,0.	

Digitized by Google

Durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff lässt sich dem Niederschlag die Hälfte des Schwefels (gefunden wurden 10,9 Proc.) *) entziehen. — Die von dem Niederschlag abfiltrirte, stark sauer reagirende Flüssigkeit riecht, nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs in gelinder Wärme oder durch Einleiten eines Luftstroms angenehm, eigenthümlich lauchartig. Sie liefert bei der Destillation farblose Oeltropfen, welche zuerst mit Wasser übergehen und bei weiterer Destillation sich wieder lösen. Der Rückstand von der Destillation enthält keine Spur einer organischen Substanz, sondern nur freie Schwefelsäure, welche die Hälfte des Schwefels der ursprünglichen Verbindung enthält.

0,5795 Grm. der Silberverbindung gaben nämlich, nach dem Abfiltriren des Schwefelwasserstoffniederschlages, durch Ausfällen mit Chlorbaryum 0,312 schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,4 Proc. Schwefel. Die Silberverbindung enthält nach unserer Analyse 15,58 Proc.

Durch wiederholte Rectification des lauchartig riechenden Destillats gewinnt man, indem man stets nur die zuerst übergehenden Antheile auffängt, eine wasserhelle, oben aufschwimmende Oelschichte, welche zur weiteren Reinigung, nach dem Abheben und Trocknen über Chlorcalcium, der Rectification unterworfen wird.

Der ölartige Körper ist vollkommen neutral, farblos, von angenehm lauchartigem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Er enthält Stickstoff. Sein Siedepunct liegt zwischen 117 und 118°, sofern bei drei Rectificationen mit Präparaten von verschiedener Darstellung die Siedepuncte 117°,4, 117°,7 und 118°,2 (corrigirt 118°,7, 118°,9 und 119°,2) beobachtet wurden. Die nachstehende Analyse zeigt, dass der ölartige Körper nichts

*) Es lieferten nämlich 2,1308 Grm. des Niederschlags durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Verdampfen 0,233 Grm. reinen Schwefel als Rückstand.

Digitized by Google

Anderes als *Cyanallyl* $C^8H^5N = C^2N, C^6H^5$, ist. Dasselbe entsteht aus der Silberverbindung, entsprechend der Gleichung:

$$C^8H^5NAg^2S^4O^8 + 2HS = C^8H^5N + 2AgS + 2S + 2(HO, SO^3).$$

0,2087 Grm. gaben 0,5399 Kohlensäure und 0,1456 Wasser.

Es entspricht dies:

	berechnet		gefunden
C^8	48	71,65	72,0
H^5	5	7,46	7,7
N	14	20,89	—
	67	100,00.	

Das specif. Gewicht des Cyanallyls ist 0,8389 bei 12^0,8 (für Wasser von 0^0 als Einheit); die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Gay-Lussac gab folgende Resultate:

Angewandt	0,0771 Grm. Cyanallyl.
Temperatur	167^0 C.
Beobachtetes Volum	48,8 CC. Dampf.
Differenz d. Quecksilbersäulen	86,5 MM.
Barometerstand	746 MM. bei 24^0.
Gefundene Dampfdichte	2,32.
Berechnete Dampfdichte	2,31.

Bei einer Condensation auf 2 Vol. (H^2O^2 = 2 Vol.) berechnet sich hieraus das mit der Formel C^8H^5N übereinstimmende Moleculargewicht 67,01.

Die Eigenschaften des aus myronsaurem Kali erhaltenen Cyanallyls sind wesentlich verschieden von denjenigen des Productes, welches Lieke*) durch Behandlung von Cyansilber mit Jodallyl erhielt. Derselbe beschreibt das Cyanallyl als eine penetrant und höchst unangenehm riechende, an der Luft sich gelb färbende Flüssigkeit von dem Siedepunct 96 bis 106^0. Auch gelang es ihm nicht, dieselbe durch Behandlung mit Kali in Crotonsäure und Ammoniak umzu-

*) Annalen der Chem. u. Pharm. CXII. 316.

Digitized by Google

wandeln, eine Zersetzung, welche mit dem von uns beschriebenen Körper leicht vor sich geht.

Erhitzt man Cyanallyl mit dem doppelten Volum Kalilauge von 1,28 spec. Gew. in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade, so verschwindet ersteres nach einigen Stunden vollkommen, ohne dass sich die Flüssigkeit erheblich färbt. Unterwirft man nach dem Oeffnen des Rohrs die stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit für sich der Destillation, so findet man, wie sich aus nachstehender Bestimmung ergiebt, in der vorgelegten Salzsäure gewöhnliches Ammoniak.

2,2259 Grm. des erhaltenen Platinsalzes gaben 0,9794 Platin, entsprechend 44,0 (statt 44,3) Proc.

Die rückständige alkalische Lösung liefert, nach der Uebersättigung mit Schwefelsäure, bei der Destillation bis fast zur Trockne eine flüchtige Säure, welche bei guter Abkühlung aus dem Destillat in feinen wolligen Nadeln, bei freiwilliger Verdunstung in grossen tafelförmigen Krystallen anschiesst. Die Säure schmilzt bei 72°, erstarrt bei 70°,5 und verflüchtigt sich ohne Rückstand unter Verbreitung eines starken Geruchs nach Buttersäure. Auch beim Trocknen im leeren Raum oder über Schwefelsäure nimmt dieselbe fortwährend an Gewicht ab.

Die Analyse der reinen Säure führte zu folgenden Zahlen:

0,335 Grm. gaben 0,679 Kohlensäure und 0,2155 Wasser.

Es entspricht dies:

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
C^8	48	55,81	55,27
H^6	6	6,98	7,14
O^4	32	37,21	—
	86	100,00.	

Das Silbersalz ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der im Licht schwarz wird und in warmem Wasser ziemlich löslich ist.

Digitized by Google

0,1275 Grm. gaben 0,072 Silber = 56,4 Proc.

Die Formel $C^8H^5AgO^4$ verlangt 55,95 Proc.

Das Cyanallyl verhält sich demnach unter dem Einfluss von Alkali wie andere Nitrile. Es spaltet sich in Crotonsäure und Ammoniak, entsprechend der Gleichung:

$$C^8H^5N + 4HO = C^8H^6O^4 + H^3N.$$

Die von uns aus Cyanallyl gewonnene Crotonsäure unterscheidet sich von der aus Crotonöl von Th. Schlippe*) erhaltenen wesentlich darin, dass erstere fest, krystallisirbar, letztere aber als ölartig beschrieben ist.

Zur Gewinnung des Cyanallyls, beziehungsweise der Crotonsäure aus myronsaurem Kali in etwas grösserem Massstabe lassen sich die bei der Darstellung des letzteren Salzes abfallenden unkrystallisirbaren Mutterlaugen zweckmässig verwerthen. Man erhitzt dieselben zu dem Ende mit etwas kohlensaurem Baryt zum Sieden, säuert das Filtrat mit reiner Salpetersäure an und vermischt die von einem geringen rothbraunen Niederschlag getrennte, erkaltete Flüssigkeit bis zur völligen Ausfällung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die sich nach und nach abscheidende schmutzig-gelbe Silberverbindung wird mit Wasser völlig ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit das Cyanallyl, wie oben angegeben, durch Destillation gewonnen.

Auch unmittelbar aus myronsaurem Kali lässt sich Cyanallyl abscheiden, jedoch verläuft die Reaction nicht ganz so glatt, wie mit der Silberverbindung. Erhitzt man nämlich eine wässerige Lösung von myronsaurem Kali in einem zugeschmolzenen Rohre mehrere Tage lang auf 110 bis 120°, so verschwindet das Salz. Die Lösung wird braungelb, stark sauer und durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt. Sie riecht nach Schwefelwasserstoff und Cyanallyl und liefert durch Destillation Oeltropfen, die aus letzterem bestehen. Der Schwefelwasserstoff entsteht ohne Zweifel durch secundäre Einwirkung der frei ge-

*) Annal. d. Chem. und Pharm. CV. 1.

Digitized by Google

wordenen Schwefelsäure auf noch unzersetztes myronsaures Kali. Die Bildung von Senföl ist hierbei nicht zu beobachten.

Die bei den verschiedenen Metamorphosen des myronsauren Kalis auftretende Zuckerart haben wir in etwas grösserer Quantität aus der Flüssigkeit dargestellt, aus welcher die Silberverbindung, $C^8H^5NAg^2S^4O^8$, behufs der Bereitung des Cyanallyls ausgefällt worden war. Man fällt aus dieser Flüssigkeit den Silberüberschuss mittelst Schwefelwasserstoff, sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Baryt und verdampft. Nach dem Auskrystallisiren des meisten Barytsalpeters behandelt man die eingetrocknete Mutterlauge mit starkem Alkohol und überlässt die eingeengte alkoholische Lösung der Krystallisation, wo nach einigen Tagen der Zucker in blumenkohlähnlichen Warzen anschiesst. Durch vorsichtiges Waschen des Krystallbreies mit wenig kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erhält man ihn rein. Er setzt sich aus der Lösung in absolutem Alkohol bei längerem Stehen in Warzen ab, welche aus feinen Nadeln bestehen und die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° nichts mehr an Gewicht verlieren und zwischen 144 bis 146° schmelzen. Aus Wasser krystallisirt er in blumenkohlähnlichen Warzen, welche bei 86° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei 100° unter schwach bräunlicher Färbung den Gehalt an Krystallwasser verlieren. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Zuckers führt zur Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$.

0,7889 Grm. gaben 1,051 Kohlensäure und 0,4982 Wasser.

Es berechnet sich hieraus:

In 100 Theilen:

	berechnet		gefunden
C^{12}	72	36,36	36,32
H^{14}	14	7,07	7,00
O^{14}	112	56,57	56,68
	198	100,00	100,00.

Digitized by Google

Der aus dem myronsauren Kali gewonnene Zucker ist Rechtstraubenzucker; er hat dieselbe Zusammensetzung wie dieser, dreht, wie wir uns überzeugten, die Ebene des polarisirten Lichts nach Rechts und reducirt in alkalischer Lösung die nämliche Menge Kupferoxyd zu Oxydul. 10 CC. einer normalen, mit Traubenzucker aus Honig titrirten alkalischen Kupferlösung erforderten in mehreren übereinstimmenden Versuchen dieselbe Menge (0,05 Grm.) des Zuckers aus myronsaurem Kali. Es entspricht dies auf 1 Aeq. (180 Theile) des letzteren 10 Aeq. Kupferoxyd CuO.

Wir wenden uns nun zu einigen Betrachtungen über die Constitution des myronsauren Kalis. Wie schon oben erwähnt, enthält dieser merkwürdige Körper die sechs Elemente, aus welchen er besteht, in drei Verbindungsgruppen geordnet, welche bis zu einem gewissen Grade seine näheren Bestandtheile sind:

$$C^{20}H^{18}NKS^4O^{20} = C^6H^5,C^2NS^2 + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Myronsaures Kali = Aeth. Senföl + Rechtstraubenzucker

$$+ KO,HO,S^2O^6$$

+ zweifach-schwefelsaures Kali.

Es scheint in der That keinem Zweifel zu unterliegen, dass die Zucker- und Schwefelsäuregruppe fertig gebildet in der Verbindung vorhanden sind, für die Senfölgruppe ist dies weniger deutlich ausgesprochen. Das Verhalten des myronsauren Kalis bei der Gährung und beim Erhitzen mit Wasser, so wie das der Silberverbindung $C^8H^5NAg^2S^4O^8$ deutet vielmehr darauf hin, dass die Elemente des Schwefelcyanallyls in einer Anordnung neben einander liegen, dass bei einer Störung derselben ebensowohl Schwefelcyanallyl C^6H^5,C^2NS^2 als Cyanallyl C^6H^5,C^2N und freier Schwefel auftreten können. Die Zersetzung des myronsauren Kalis unter dem Einfluss eines Ferments, des Myrosins, ist gleichsam eine aus beiden Fällen gemischte Reaction, es bildet sich neben Schwefelcyanallyl gleichzeitig auch Cyanallyl und Schwefel, vorzugsweise aber ersteres. Unter dem Einfluss von Wasser und Wärme

Digitized by Google

(wie im myronsauren Kali) oder von Schwefelwasserstoff (wie in der Silberverbindung) zerfällt die Senfölgruppe dagegen ausschliesslich in Cyanallyl und in Schwefel. Mit Sicherheit ist nur anzunehmen, dass ein Theil des Kohlenstoffs der Senfölgruppe als Cyan, der andere als Allyl vorhanden ist. Als Glycosid unterscheidet sich das myronsaure Kali von der Mehrzahl seiner bis jetzt genauer untersuchten Verwandten wesentlich dadurch, dass es bei seinem Zerfallen in die näheren Bestandtheile nicht die Elemente des Wassers aufnimmt. Der Zucker ist schon fertig gebildet und nicht in der Form des Anhydrids vorhanden. Das myronsaure Kali ist vergleichbar in dieser Beziehung mit der Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz, mit welcher es auch die äusserst leichte Zersetzbarkeit theilt. Das myronsaure Kali ist ferner das erste genauer untersuchte Glycosid, welches ausser Stickstoff auch Schwefel enthält, und es bietet, abgesehen von derselben Zahl der Elemente, besonders bezüglich des Schwefelgehalts einige nicht uninteressante Vergleichungspuncte mit den Eiweisskörpern oder den Albuminaten, von welchen es mehr und mehr wahrscheinlich wird, dass sie der Familie der Glycoside verwandt sind. Die Eiweisskörper sind ihrer Mehrzahl nach verbindungsfähig mit Basen, wie die Myronsäure; sie enthalten offenbar, wie letztere, einen Theil des nur wenige Procente betragenden Schwefelgehalts in der Schwefelsäureform (wie die Taurocholsäure oder das Taurin der Galle), einen anderen Theil dagegen in einer Form, in welcher er leicht in Schwefelwasserstoff oder eine Schwefelcyanverbindung (wie sie im Speichel auftritt) übergeht. Die Verbindungsgruppen, welche das myronsaure Kali zusammensetzen, sind nur durch so schwache Anziehungskräfte zusammengehalten, dass sie gleichsam dem leisesten Druck, den eine andere Anziehung oder bewegende Ursache ausübt, nachgeben. Nach Willkür lässt sich die ganze Verbindung spalten in der Art, dass bald eine jede Gruppe für

Digitized by Google

sich auftritt, bald nur die eine, während die anderen beiden noch vereinigt bleiben. So treten unter dem Einfluss eines Ferments oder des Wassers und der Wärme die drei Gruppen für sich auf; durch Salze schwerer Metalle, wie Silber und Quecksilber, wird nur die Zuckergruppe ausgeschieden, während die Senföl- und Schwefelsäuregruppe verbunden bleiben. Durch vorsichtige Behandlung mit Baryt lässt sich endlich der Verbindung die Schwefelsäuregruppe allein entziehen, wo dann die beiden anderen Gruppen wieder ihrerseits noch verbunden bleiben, wenigstens nicht unmittelbar als Zucker und Senföl auftreten.

Nachschrift.

Die Thatsache, dass bei der Gährung des myronsauren Kalis eine Ausscheidung von Schwefel zu beobachten ist, so wie der durch vorstehende Untersuchung geführte Nachweis, dass diese Schwefelausscheidung mit der Bildung von Cyanallyl in Zusammenhang steht, führten mich zu der Vermuthung, dass das im Handel vorkommende Senföl neben Schwefelcyanallyl, als dem Hauptbestandtheil, auch Cyanallyl enthalten müsse. In dem von mir *) früher untersuchten, von Herrn Zeise in Altona bezogenen Senföl war dasselbe zwar nicht vorhanden, sofern ich einen constanten Siedepunct von 148° und die vollständige Umwandlung des Oels in Thiosinnamin beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak beobachtete. Ich schrieb damals die Angabe von Robiquet und Bussy, dass das käufliche Senföl einen flüchtigeren, ätherisch riechenden und auf Wasser schwimmenden Körper enthalte, einer Beimischung eines schwefelfreien Oels zu. Ich habe jetzt die Ueberzeugung, dass dieser flüchtigere Körper Cyanallyl ist, und dass das von mir untersuchte Senföl den bei der Rectification des Oels zuletzt übergehenden Antheil bildete.

---

*) Annal. d. Chem. und Pharm. LIII. 1.

Digitized by Google

Herr Apotheker Zeise in Altona, an welchen ich mich mit der Bitte um Mittheilung seiner in dieser Beziehung bei der Senföldestillation gemachten Beobachtungen wendete, hatte die mich zu lebhaftem Dank verpflichtende Freundlichkeit, mir zwei Proben Senföl zu übersenden, welche von ihm selbst zu verschiedenen Zeiten aus braunem hannoverschem Senf gewonnen waren. Eine mehrere tausend Pfund betragende Parthie des Samens lieferte, nach der gefälligen Mittheilung des Herrn Zeise, nach dem Abpressen des fetten Oels durch Destillation der in dem drei- bis fünffachen Gewicht Wasser vertheilten Kleie mittelst eingeleiteten Wasserdampfs, neben schwerem, in Wasser untersinkendem Oel auch gleichzeitig und fast dieselbe Quantität eines leichteren, auf Wasser schwimmenden Oels von 0,965 spec. Gew. Eine andere Parthie hannoverschen Samens gab dagegen bei der Destillation unter sonst ganz gleichen Verhältnissen nur schweres, in Wasser untersinkendes Oel von 1,010 spec. Gew. Ich überzeugte mich leicht, dass beide Proben des Oels, das leichtere wie das schwerere, Cyanallyl erhalten; letzteres war nur weit ärmer daran. Das leichtere, auf Wasser schwimmende Oel lieferte durch fractionirte Destillation über die Hälfte seines Gewichts eines zwischen 112 bis 120° übergehenden Oels, aus welchem die letzten Antheile des Schwefelcyanallyls und damit auch der Geruch desselben durch Rectification allein nicht vollkommen zu entfernen waren. Bei 12stündigem Stehen dieses Oels mit verdünntem wässerigem Ammoniak verwandelte sich indessen das noch beigemengte Schwefelcyanallyl in Thiosinnamin, während die abgegossene Flüssigkeit, zuerst für sich, dann unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure destillirt, ein farbloses (nahezu das halbe Gewicht des ursprünglichen Präparats betragendes) Oel lieferte, welches alle Eigenschaften des Cyanallyls besitzt. Auch aus dem schwereren Oel wurde in gleicher Weise etwas Cyanallyl erhalten.

Die so gewonnene Verbindung zeigte den constanten

Digitized by Google

Siedepunct von 116° (corrigirt 118°3). Sie verhält sich, wie auch das Schwefelcyanallyl, optisch unwirksam.

0,2791 Grm. gaben 0,7326 Kohlensäure und 0,1906 Wasser.

Es entspricht dies in 100 Theilen:

	gefunden	berechnet C^8H^5N
Kohlenstoff	71,58	71,64
Wasserstoff	7,58	7,46.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass das Senföl des Handels neben Schwefelcyanallyl auch Cyanallyl enthält, welches letztere indessen unter scheinbar gleichen Bedingungen in wechselnder, bald grösserer, bald kleinerer Menge auftritt. Ich habe schliesslich noch eine Beobachtung gemacht, welche in einem gewissen Zusammenhang steht mit dem oben beschriebenen Verhalten des myronsauren Kalis gegen Wasser bei 100°, und welche vielleicht geeignet ist, die Thatsache einigermassen zu erklären, dass die Menge des sich bildenden Cyanallyls eine sehr verschiedene ist, unter scheinbar gleichen Bedingungen. Lässt man reines, farbloses, in Wasser untersinkendes, also ganz oder vorzugsweise aus Schwefelcyanallyl bestehendes Senföl einige Zeit in Berührung mit Wasser stehen, so trübt sich das Wasser mehr und mehr. Destillirt man das Wasser sammt dem Oel, so bleibt in dem Kolben reiner, an der Glaswand haftender Schwefel zurück, und bei jeder folgenden Destillation wird das dann auf dem Wasser schwimmende Oel milder an Geruch. Das Schwefelcyanallyl setzt sich also in Berührung mit Wasser in Cyanallyl und in Schwefel um. Die bei der Gährung des myronsauren Kalis an und für sich neben Schwefelcyanallyl entstehende, wahrscheinlich je nach den Bedingungen ebenfalls wechselnde Menge von Cyanallyl kann demnach durch den Destillationsprocess sich vergrössern, und es unterliegt keinem Zweifel, dass bei einer kupfernen Blase das Metall ebenfalls Antheil an der Bildung des Cyanallyls nimmt.

Giessen, im December 1862. *Will.*

Digitized by Google

Ueber den Sitz der Alkaloide in der Chinarinde*);

von

Prof. A. Wigand.

Die Frage, in welchem anatomischen Systeme der Chinarinde das Chinin und die andern Basen enthalten sind, ist nicht nur von physiologischem, sondern auch von praktischem Interesse, weil sich dadurch ein wichtiger Gesichtspunct für die Beurtheilung des Werthes der Rinden eröffnet. Die Chinarinde besteht bekanntlich (mit Ausnahme der die Oberfläche bedeckenden Korkschicht) aus zweierlei Zellgewebe, dem von dünnwandigen Zellen gebildeten Parenchym von korkiger Consistenz und dem faserigen, aus fadenförmigen, stark verdickten Zellen bestehenden Bast. Beide Gewebe sind so angeordnet, dass das Parenchym bei jüngeren Rinden fast ausschliesslich vorhanden ist, bei älteren Rinden aber die äussere Schicht bildet, während der Bast an der inneren Grenze junger Rinden auftritt und in der Folge stets die innere Schicht bildet, welche mit dem Alter fortwährend sich verdickt, so dass ältere Rinden überwiegend aus Bast bestehen. Uebrigens liegen in dieser Schicht die Bastzellen grösstentheils isolirt, und durch Parenchymgewebe getrennt, wie überhaupt zwischen den beiden genannten Schichten keine ganz scharfe Grenze wahrzunehmen ist, indem das Parenchym nach innen zu, das Bastgewebe dagegen nach aussen zu ziemlich all-

*) Der vorstehende Aufsatz, dem Hauptinhalte nach in der botanischen Zeitung, 1862. No. 18. erschienen und zu gleicher Zeit vom Verf. mit einigen dem besonderen Zweck entsprechenden Modificationen an die Redaction des Archivs f. Ph. gesandt, gelangte jedoch nicht in deren Hände. Obgleich bereits Jahresfrist verstrichen ist, theilt der Verf., dem Wunsch der Redaction gemäss, denselben nochmals mit, um so mehr, da durch Howard's inzwischen erschienenes Werk über die Chinarinden in Betreff des Sitzes der Alkaloide eine entgegengesetzte Ansicht vertreten und von dem Berichterstatter über dieses Werk p. 232 des Archivs von diesem Jahre auf die vorliegende Abhandlung Bezug genommen wird.

Digitized by Google

mälig verschwindet. Da von vornherein wahrscheinlich ist, dass so eigenthümliche Stoffe wie die Alkaloide nicht in dem ganzen Gewebe der Rinde gleichmässig, sondern entweder von der einen oder andern Zellenart erzeugt werden, so entsteht die Frage, in welcher derselben die Alkaloide gefunden werden. In neuerer Zeit ist, besonders nach dem Vorgange Weddell's *), die Ansicht die herrschende geworden, dass die Alkaloide ihren Sitz in den Parenchymzellen, sei es nun in der Parenchymschicht oder zwischen den Bastzellen, haben. Im Folgenden theile ich eine Untersuchung mit, bei welcher ich auf verschiedenen Wegen zu dem übereinstimmenden Ergebniss gelangt bin, dass es im Gegentheil die Bastzellen sind, welche in ihrer verdickten Wand die Alkaloide enthalten.

I. Die erste von mir zur Beantwortung obiger Frage befolgte Methode gründet sich auf das Verhalten der Zellenwand zu einer Pigmentlösung. Bekanntlich besitzt die reine Pflanzenmembran nicht wie die thierische Faser das Vermögen, aus einer Farblösung, z. B. einem Cochenilleauszug, das Pigment in concentrirtem Grade in sich aufzunehmen und zu binden, wohl aber wird derselben diese Fähigkeit mitgetheilt durch vorhergehende Behandlung mit gewissen Stoffen (Beizen), oder manche Zellenwände besitzen auch diese Eigenschaft von Natur. Hierher gehört unter anderen die Bastzelle der Chinarinde, und zwar muss aus dem Umstande, dass man durch Ausziehen der Bastzellen mit Wasser oder Alkohol jene Fähigkeit entfernen und auf solche Bastzellen, welche das Farbsammlungsvermögen nicht besitzen, z. B. von *Linum usitatissimum*, durch Tränkung der letzteren mit jenem Auszug übertragen kann, geschlossen werden, dass jene Fähigkeit lediglich auf der Gegenwart eines bestimmten, der Zellenwand eingelagerten Stoffes beruhe. Da nun auch reines Chinin oder Cinchonin oder deren Salze

*) Weddell, histoire nat. des Quinquinas, p. 25.

Digitized by Google

den Bastzellen des Flachses eingetränkt die Färbungsfähigkeit hervorrufen, bez. wesentlich steigern, so liegt die Annahme nahe, dass diese Stoffe auch in den Chinabastzellen die Ursache der Pigmentsammlung sein mögen, und es bedarf nur des Nachweises, ob nicht etwa andere in der Zellenwand vorkommenden Stoffe eine Wirkung bedingen. Gegen das Xylogen spricht vor Allem der Umstand, dass dieser Stoff in der Zellenwand eine weite, die Färbungsfähigkeit dagegen nur eine beschränkte Verbreitung besitzt. Dasselbe gilt für die mineralischen und Proteïn-Stoffe, falls deren Vorkommen in der Bastzellenwand überhaupt angenommen werden kann. Die Proteïnstoffe sind ohnehin in Alkohol unlöslich, während der die Pigmentsammlung in den Bastzellen bedingende Stoff durch Alkohol ausgezogen werden kann. Dagegen musste die Wahrnehmung, dass nicht nur bei der Chinarinde gerade die Bastzellen, welche jenes Verhalten gegen Pigmente zeigen, der Sitz des Cyaneogens*) sind, sondern dass im Allgemeinen die Pflanzen, deren Bastzellen pigmentsammelnd sind, zugleich dieselben sind, bei denen durch Salzsäure oder Schwefelsäure eine violette Färbung erfolgt, während bei anderen Pflanzen, z. B. *Fraxinus, Guajacum officinale,* mit der einen Erscheinung zugleich auch die andere fehlt, — auf den Gedanken führen, dass es dieser Stoff sei, welcher die Farbaufnahme bedingt. Indess fällt das Vorkommen beider Erscheinungen nicht vollkommen zusammen, indem sich auch Pflanzen finden, deren Bastzellen färbungsfähig sind, ohne Cyaneogen zu enthalten, so wie umgekehrt. Auch verhalten sich beide Stoffe in Beziehung auf Ausziehbarkeit verschieden. Aus

*) So habe ich einen besonders bei den Holzgewächsen weit verbreiteten, die Membran, namentlich der Bast- und Holzzellen durchdringenden Stoff benannt, welcher durch Wasser und Alkohol ausziehbar, an sich farblos, durch die Eigenschaft, durch Salzsäure oder Schwefelsäure violett gefärbt zu werden, nachweisbar, und mit dem Gerbstoff einerseits und mit dem rothen Pigment der Farbhölzer andererseits wenigstens physiologisch verwandt ist.

Digitized by Google

den Chinabastzellen lässt sich der die Pigmentsammlung bedingende Stoff leichter als das Cyaneogen, aus der Ulmenrinde umgekehrt der letztere leichter als der erstere ausziehen. Am evidentesten geht die Unabhängigkeit der Farbsammlung von dem Cyaneogen aus einem Versuche hervor, in welchem die beiderlei Stoffe, aus einer und derselben Rinde ausgezogen und auf Querschnitte von Linum übertragen, sich räumlich trennen und so vertheilen, dass das Cyaneogen fast ausschliesslich auf die Holzzellen, die Fähigkeit, Farbe zu concentriren, fast ausschliesslich auf die Bastzellen übergeht. — Zu den Stoffen, welche die Zellenwand durchdringen, gehört auch der Gerbstoff, den wir bereits als einen jener die Färbung vermittelnden oder vorbereitenden sogen. Beizstoffe kennen, und es ist auffallend, dass die Fähigkeit der Bastzellen, Farbstoff zu sammeln, fast durchweg bei gerbstofführenden Pflanzen beobachtet wurde, wogegen sie bei gerbstofffreien Pflanzen, z. B. *Cytisus Laburnum, Guajacum officinale, Morus alba, Fraxinus excelsior,* mangelt. Gleichwohl giebt es auch Beispiele von gerbstofffreien Pflanzen, wie *Daphne Mezereum, Ilex Aquifolium,* bei welchen die Färbung der Bastzellen erfolgt. Namentlich aber ist gegen den Gerbstoff, als Ursache der Färbungsfähigkeit der Chinabastzellen, einzuwenden, dass gerade in diesen, wenn auch das übrige Rindengewebe gerbstoffreich ist, so wie auch die Bastzellen der Weide und Ulme, kein Gerbstoff nachzuweisen ist, während auf der andern Seite die gerbstoffhaltigen Bastzellen der Eiche die Fähigkeit Farbe aufzunehmen gar nicht, und die gerbstoffreichen Zellen des Kernholzes der Eiche nur in eben so geringem Grade wie die gerbstofffreien Zellen des Splintes zeigen. Entscheidend ist besonders folgender Versuch. Calisaya-Chinarinde, deren Bastzellen sich durch Cochenillelösung deutlich färben, wird mit kochendem Wasser ausgezogen, in Folge dessen die genannte Eigenschaft der Bastzellen verschwunden ist; aus dem Auszuge sodann durch Eisenchlorid die Chinagerbsäure gefällt und mit der klaren

Digitized by Google

Flüssigkeit Querschnitte von *Linum* getränkt, — bei der Behandlung mit Cochenillelösung färben sich die Bastzellen der letzteren intensiv roth*). Es folgt daraus, dass Gerbstoff, falls er in der Membran der Chinabastzellen anwesend ist, die Ursache für die Färbungsfähigkeit nicht ist. — So werden wir auf indirectem Wege zu der Annahme geführt, dass es das Chinin oder die anderen Alkaloide sind, auf welchen die Verwandtschaft der Bastzellen zu dem Pigmente beruht, und zur Bestätigung dient folgender directer Versuch. Calisaya-Chinarinde wird mit gesäuertem Wasser infundirt und es werden mit der Flüssigkeit Querschnitte von *Linum* getränkt; die Bastzellen (zum Theil auch das Holz) werden durch Cochenilleauszug deutlich und dauerhaft blassroth gefärbt. Nun wird aus jenem Chinaauszuge das Chinin etc. durch kohlensaures Natron ausgefällt. Mit der filtrirten (nicht mehr bitter schmeckenden) Flüssigkeit werden Querschnitte von *Linum* getränkt und darauf mit Cochenilleauszug behandelt; es erfolgt in den Bastzellen entweder gar keine oder nur eine ganz schwache, bald wieder von selbst verschwindende Färbung. Das Chinin muss also sowohl in dem mit Chinainfusum getränkten Linum-Bast, als auch in den Chinabastzellen selbst die Ursache der Farbaufnahme gewesen sein. Als der Sitz der China-Alkaloide ergiebt sich hiernach die Wand der Bastzellen, und die Fähigkeit der letzteren, Pigment zu sammeln, kann als Mittel dienen, mit einiger Sicherheit das Vorhandensein von Alkaloiden in irgend einer Chinarinde nachzuweisen. Ob die Alkaloide ausserdem auch in dem Inhalte der Bastzellen, so wie in den Parenchymzellen enthalten sind, ist die obige Methode nicht geeignet zu entscheiden. — Zwar färben sich auch die Holzzellen von *Cinchona* in einem Cochenilleauszug schwach und vorübergehend roth, aber da in der Wand der Holzzellen

*) Dass diese Wirkung nicht etwa dem überschüssigen Eisensalze zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, dass dasselbe, wie andere Versuche zeigen, nur sehr schwach als Beizstoff wirkt.

Digitized by Google

Gerbstoff nachgewiesen werden kann, so lässt sich jene Erscheinung schon aus diesem erklären, ohne dass zur Annahme des Vorkommens von Chinin in dem Holze Grund ist.

II. Die durch Grahe*) und Batka**) bekannte Erscheinung, dass alkaloidhaltige Chinarinden in einer Glasröhre trocken bis zur Verkohlung erhitzt, eine carminrothe Substanz entwickeln, welche sich als Anflug an der Wand des Glases ansetzt, kann ebenfalls für unsere Frage Anwendung finden. Dass die Erscheinung nicht, wie Böttger***) meint, durch Chinaroth, sondern durch die Alkaloide verursacht wird, geht daraus hervor, dass die Chinabasen nach Grahe in Verbindung mit organischen, nicht flüchtigen Säuren, nach Batka in Verbindung mit Cellulose, Amylum, Dextrin, Zucker, Gummi dieselbe carminrothe Färbung zeigen. Ich füge hinzu, dass die Erscheinung auch bei schwefelsaurem Chinin†), so wie bei reinem Cinchonin††) erfolgt. — Wenn man nun Querschnitte von Chinarinde (*Calisaya, Loxa*) verkohlt, so erscheinen die Bastzellen unter dem Mikroskope zuletzt blutroth (während dies bei den Holzzellen von *Cinchona* nicht der Fall ist, eben so wenig wie bei den

*) Dingler's polyt. Journal, 1858. p. 120. — Chem. Centralblatt, 1860. No. 13.

**) Nova Acta, 1850. — Chem. Centralblatt, 1859. No. 55.

***) Dingler's polyt. Journal, 1858. p. 120.

†) Dasselbe schmilzt beim Erhitzen zu einer gelbbraunen Masse, welche beim Erkalten carminroth wird. Auch entwickelt sich beim Erhitzen des schwefelsauren Chinins ein carminrother Anflug. Die geschmolzene Masse schmeckt nicht mehr rein bitter, sondern scharf säuerlich und riecht schwefelartig, dann etwas cumarinartig. Bei weiterem Erhitzen bläht sich die Masse zu einer schwarzen, porösen, geschmacklosen Kohle auf.

††) Das reine Cinchonin schmilzt zuerst zu einer glasbellen Masse, wird dann mit schwarzbrauner oder schwarzer Farbe unter Entwickelung weisser Dämpfe sublimirt; bei weiterem Erhitzen findet die Sublimation aber auch in Form eines etwas carminrothen Anflugs statt. Bei dem reinen Chinin sah ich weissen Dampf, aber keine rothe Färbung.

Digitized by Google

Bastzellen von *Quercus*, welche sich braun oder rothbraun, aber nicht blutroth färben). Auch diese Erscheinung scheint darauf hinzuweisen, dass die Chinabastzellen der Sitz der Alkaloide sind.

III. Ein anderer Weg, den Sitz der Alkaloide in der Chinarinde zu ermitteln, eröffnet sich von Seiten der vergleichenden chemischen Analyse. Und zwar bieten sich für dieselbe verschiedene Angriffspuncte dar. Nachfolgend theile ich eine Reihe von Bestimmungen mit, welche Herr Dr. F. Dronke auf meine Veranlassung nach genau von mir geprüftem Material vorzunehmen die Güte hatte.

	Spec. Gew.	Chinin	Cinchonin	Alkaloide überh.
1. Calisaya Ia. (Stammrinde, unbedeckt)	1,29	2,968	0,53	3,498
2. „ Ia. (Zweigrinde, ohne Korkschicht	1,377	1,124	0,935	2,059
3. „ IIa. (Stammrinde, unbedeckt	1,22	2,368	0,432	2,80
4. Cinchona scrobiculata (Stammrinde, unbedeckt)	1,14	0,42	3,09	3,51
5. China Carthagena (Stammrinde, unbedeckt)	1,12	1,435	0,324	1,759
6. Calisaya Ia. (Bast*) der Stammrinde	1,45	3,46	0,64	4,10
7. „ Ia. (Parenchym der Stammrinde)	1,11	2,365	0,395	2,760
8. „ Ia. (Bast der Zweigrinde)	1,56	1,242	1,033	2,275
9. „ Ia. (Parenchym der Zweigrinde)	1,05	0,828	0,688	1,516.

1. Zunächst stimmen alle chemischen Untersuchungen, insbesondere die von Weddell, Reichardt und Delondre darin überein, dass der Gehalt an Alkaloiden mit dem Alter der Chinarinden zunimmt, d. h. in den flachen Stammrinden grösser, als in den dicken, und in diesen wiederum grösser ist, als in den dünnen röhrigen Zweigrinden. Am bestimmtesten tritt dies hervor bei der Vergleichung von ungleich starken Rinden einer und derselben Abstammung. Da man die letztere mit Sicher-

*) Ueber den Sinn der Ausdrücke „Bast“ und „Parenchym“ in dieser und in den folgenden Analysen s. unten.

Digitized by Google

heit fast nur für die von *Cinchona Calisaga* abstammende Königs-Chinarinde kennt, und da gerade diese Sorte in verschiedenem Kaliber als platte und gerollte vorkommt, so eignet sich die Vergleichung vorzugsweise für unsern Zweck. Ich stelle hier drei verschiedene Reihen*) von Procentbestimmungen der Alkaloide für die beiden Formen der Königschina zusammen.

Stammrinde:	I. (Delondre)	II. (Reichardt)	III. (Dronke)
Chin. sulph.	3—3,2	Chinin ... 2,701	Chinin ... 2,968
Cinch. sulph.	0,6—0,8	Cinchonin 0,264	Cinchonin 0,53
zusammen	3,6—4,0	Alkaloid.. 2,965	Alkaloid.. 3,498
Zweigrinde:			
Chin. sulph.	1—1,5	Chinin ... 0,659	Chinin ... 1,124
Cinch. sulph.	0,6—0,8	Cinchonin 0,327	Cinchonin 0,935
zusammen	1,6—2,3	Alkaloid.. 0,986	Alkaloid.. 2,059

Ebenso geht für andere Sorten, z. B. *Huanuco, Loxa, Huamalies, Jaën, China rubra,* aus den vorhandenen Analysen, so weit sie sich auf Proben von verschiedenem Kaliber für die einzelnen dieser Sorten erstrecken, hervor, dass der Alkaloidgehalt im Verhältniss wie der Durchmesser des Stammes ab- und zunimmt. Selbst bei der Vergleichung verschiedener Sorten kann man, obgleich hier noch andere Momente in Betracht kommen, im Allgemeinen als Regel annehmen, dass der Reichthum an Alkaloiden im Verhältniss steht zu der Dicke der Rinde; so ist die fast nur in starken Röhren vorkommende *China regia convoluta* reicher als die in mittelstarken Röhren vorkommende *Huanuco,* und diese reicher als die stets dünnröhrige *Loxa* und *Jaën,* unter denen die ganz feinröhrigen (zugleich bastlosen) Sorten zum Theil gar kein Alkaloid enthalten.

Da beim Dickenwachsthum des Stammes die Rinde nur durch Ansetzen nach innen, d. h. durch Verdickung

*) Die den obigen Analysen zu Grunde liegende Stammrinde war unbedeckt, d. h. der Korkschicht beraubt, — die Zweigrinde bei den Analysen, I. und II. bedeckt, bei III. dagegen der Korkschicht beraubt.

Digitized by Google

der Bastschicht wächst, und daher die Bastschicht im Verhältniss zur Korkschicht und zur zelligen Rindenschicht immer mehr überwiegend wird, je älter der Stamm wird, — da überdies bei den Stammrinden die Korkschicht fast immer fehlt, und auch die Parenchymschicht bei älteren Rinden als Borke nach und nach abgelöst wird, so dass die Rinde annähernd nur aus der Bastschicht besteht, — und da ferner die Bastzellen nach innen im Allgemeinen reichlicher auftreten als nach aussen, so lässt sich der oben aus den Analysen nachgewiesene Zusammenhang des Alkaloidgehaltes mit dem Alter und der Stärke der Rinde auch so ausdrücken, dass der Reichthum an Alkaloiden zunimmt im Verhältniss wie die Menge von Bastzellen wächst. Diese Thatsache führt aber unmittelbar zu der Annahme, dass die Alkaloide eben in den Bastzellen ihren Sitz haben, ja es wird sogar durch jene Beziehungen, unter anderen durch den Umstand, dass ganz feinröhrige Rinden, in denen noch fast gar keine Bastzellen angelegt sind, zum Theil gar kein Alkaloid ergeben, sehr wahrscheinlich, dass die Alkaloiderzeugung nur auf die Bastzellen mit Ausschluss der Parenchymzellen beschränkt ist.

2. Am sichersten würde sich freilich der Antheil beider Gewebe an der Production der Alkaloide feststellen lassen, wenn es möglich wäre, Bastzellen und Parenchym zu sondern und jeden Theil für sich nach seinem Alkaloidgehalte zu bestimmen. Bei *China regia plana* I. und *convoluta* (ohne Kork) habe ich durch Stossen der Rinde und Durchsieben durch ein feines Sieb versucht, das Parenchym möglichst vom Baste zu trennen. Dies gelingt zwar nur unvollständig, jedoch kann man durch jene Manipulation doch die Masse einer Rinde in zwei Parthien theilen, von denen die eine reicher an Bastzellen, die andere reicher an Parenchym ist. Der Kürze halber habe ich die erste Parthie in der obigen Zusammenstellung schlechtweg als „Bast", die zweite als „Parenchym" bezeichnet, was also nur relativ zu nehmen

Digitized by Google

ist. Aus den bei 6. bis 9. mitgetheilten Zahlen ergiebt sich nun, dass der „Bast" bei weitem den grösseren Antheil am gesammten Alkaloidgehalt liefert, indem derselbe bei der Stammrinde 4,1 Proc., das „Parenchym" nur 2,76 Proc., bei der gerollten Königschina 2,275 Proc., das „Parenchym" nur 1,516 Proc. Alkaloid enthält. Gelänge es, das Parenchym vollständig vom Baste zu befreien, so würde dasselbe wahrscheinlich gar kein Alkaloid liefern. — Der von der gerollten Königschina abgeriebene Kork (resp. Borke) ergab sich bei der Untersuchung als alkaloidfrei. Dasselbe gilt vom Holze, dessen bitterer Geschmack demnach auf der Chinovasäure zu beruhen scheint.

3. Man hat bereits früher für die Beurtheilung des medicinischen Werthes, nämlich für den Alkaloidgehalt einer Chinarinde, einen empirischen Maassstab in dem specifischen Gewichte erkannt. Bestimmter geht dies aus der obigen vergleichenden Untersuchung hervor. Mit Ausnahme von der gerollten *Calisaya* und der Rinde von *Cinchona scrobiculata* nimmt hiernach der Alkaloidgehalt mit dem specifischen Gewichte ab und zu. Auch diese Erscheinung erklärt sich ganz einfach, wenn es wahr ist, dass die Chinabasen ausschliesslich oder überwiegend ihren Sitz in den Bastzellen haben; denn die letzteren mit ihren ausserordentlich verdickten Wänden bestimmen in höherem Grade das specifische Gewicht als das dünnwandige Parenchym, — mit anderen Worten: eine Rinde von grösserem spec. Gewichte muss mehr Masse an Bastzellenwänden und daher mehr Alkaloid enthalten, und indem wir dies in der Wirklichkeit bestätigt finden, dient diese Thatsache zur Bestätigung jener Annahme. Hierbei ist noch Folgendes zu bemerken. *a*) Aus den mitgetheilten Zahlen ergiebt sich, dass zwischen verschiedenen Rinden der Alkaloidgehalt in einem viel stärkeren Verhältniss steigt und fällt als das spec. Gewicht. Es weist dieser Umstand darauf hin, dass ein Factor vorhanden sein muss, welcher das specifische Gewicht mitbestimmt, für den Alkaloidgehalt dagegen nicht in Rech-

Digitized by Google

nung kommt, d. h. dass das Parenchym frei von Alkaloid sein muss. Mit dieser Erklärungsweise stimmt auch überein, dass das Verhältniss der specifischen Gewichte sich dem der Alkaloidgehalte in demselben Grade nähert, je annähernder die eine Rindenmasse nur aus Bast, die andere nur aus Parenchym besteht. Während zwischen der *Calisaya* Ia. und IIa. das Verhältniss der specifischen Gewichte ca. 1,06, das der Alkaloidgehalte 1,25 ist, oder zwischen der *Calisaya* I. und *Carthagena* das Verhältniss der spec. Gewichte 1,15, das der Alkaloide ca. 2 ist, ergiebt sich dagegen zwischen „Bast" und „Parenchym" der *China Calisaya* das Verhältniss der spec. Gewichte als 1,3, das der Alkaloide als 1,5; und für die gerollte *China regia* das Verhältniss der spec. Gewichte ca. 1,5, für das der Alkaloidgehalte 1,45. *b*) Die oben nachgewiesene Beziehung zwischen dem Alkaloidgehalte und dem specifischen Gewichte bedarf jedoch noch einer weiteren Beschränkung. Dieselbe setzt nämlich, so wie sie oben aufgefasst wurde, voraus, dass alle Chinabastzellen in Hinsicht auf ihre Alkaloidproduction sich qualitativ gleich verhalten, d. h. bei gleicher Stärke und Zahl gleich viel Alkaloid erzeugen; nur unter dieser Voraussetzung kann die Masse der Bastzellen einen directen Maassstab für den Gehalt einer Rinde an Basen abgeben. Nun ergiebt sich aber aus unserer Tabelle, dass die Alkaloidgehalte nicht durchweg in dem Verhältniss steigen und fallen wie die specifischen Gewichte, vielmehr nimmt der Alkaloidgehalt z. B. der *Carthagena-China* gegen die *Calisaya* Ia. im Vergleich zu den specifischen Gewichten in einem viel stärkeren Verhältnisse ab, als die *Calisaya* IIa. zu *Calisaya* Ia.; und umgekehrt ist die Rinde der *Cinchona scrobiculata*, obgleich leichter als die übrigen Rinden, an Alkaloid reicher. Es weist dies darauf hin, dass jene Regel streng genommen nur unter verschiedenen Rindensorten gleicher Abstammung gilt, dass aber von Rinden verschiedener Abstammung jede ihren besonderen Maassstab, d. h. einen in ihrer Natur begründeten specifischen

Digitized by Google

Grad von Alkaloiderzeugung besitzt. Ja selbst verschiedene Rinden gleicher Abstammung schreiten in Beziehung auf ihren Alkaloidgehalt nicht ebenmässig nach der Skala der specifischen Gewichte fort, denn wir sehen, dass der Alkaloidgehalt der Zweigrinde von *Calisaya* viel geringer ist, als man nach deren spec. Gewicht im Vergleich mit der Stammrinde erwarten sollte. Es scheint hieraus zu folgen, dass der Alkaloidgehalt einer jeden einzelnen Bastzelle nicht während der ganzen Entwickelung gleich ist, sondern, wie es auch ganz natürlich ist, mit dem Alter des betreffenden Zweiges oder Stammes (wenigstens bis zu einem gewissen Puncte) zunimmt, — d. h. da in der einzelnen Bastzelle die Erzeugung von Alkaloid bis zu einem gewissen Stadium fortdauert und das gebildete Alkaloid in der Zellenwand abgelagert wird, der absolute Gehalt sich also mit dem Alter steigert, so ist es daraus erklärlich, dass die Rinde eines jungen Stammes selbst bei gleicher Zahl und Grösse, d. h. Masse der Bastzellen, doch nicht so viel Alkaloid liefert, als die eines älteren Stammes derselben Art. — Kurz für den Alkaloidgehalt verschiedener Rinden bestehen nicht bloss quantitative, sondern auch qualitative Unterschiede, und deshalb hat die Beziehung zwischen Werth und Gewicht einer Chinarinde nur ganz im Allgemeinen Gültigkeit*).

4. Für den relativen Alkaloidgehalt von Rinden gleichen Alters, aber verschiedener Abstammung, hat Weddell ein empirisches Gesetz aufgestellt, welches in praktischer Beziehung unstreitig ungleich wichtiger ist, als alle ohnehin vergeblichen Versuche, die verschiedenen Handelssorten zu charakterisiren, welches aber auch für das theoretische Interesse unsere Beachtung verdient, indem danach der Gehalt an Alkaloiden (besonders Chinin) in nahem Zusammenhange mit dem anatomischen Bau der Chinarinde, namentlich mit der Grösse und Verthei-

*) Nach Karsten (Berliner Monatsberichte, 1858. p. 260) übt der Standort, besonders das Klima, einen wichtigen Einfluss auf die Alkaloiderzeugung in den Chinabäumen.

Digitized by Google

lungsweise der Bastzellen erscheint. Das Gesetz lautet nämlich so: je mehr sich eine Chinarinde in ihrer Structur derjenigen, wie wir sie bei der *China Calisaya* finden, die Bastzellen durch die ganze Dicke der Rinde möglichst gleichmässig vertheilt, und unter einander sowohl in horizontaler als verticaler Richtung möglichst isolirt, die einzelne Bastzelle dick im Verhältniss zur Länge (etwa $^1/_{10}$), — daher der Bruch durch die ganze Rinde gleichmässig, und kurz-, fein- und steiffaserig, nähert, — desto reicher ist sie, *ceteris paribus*, an Alkaloid; je mehr sie sich von jener Normalstructur entfernt, je mehr sich also nach aussen eine bastlose Schicht sondert, je mehr die Bastzellen strahlenförmig oder in einzelnen Gruppen verbunden sind, je mehr sich Länge und Dicke der einzelnen Fasern von dem obigen Verhältniss entfernen, je mehr also der Bruch nur nach innen zu faserig, je mehr er lang- und weichfaserig, oder kurz-, grob- und stumpffaserig ist, — desto ärmer ist, *ceteris paribus*, die Rinde an Chinin.

Wenn es nun wahr ist, wovon ich mich durch verschiedene Schätzungen und Messungen überzeugt zu haben glaube, dass bei der Calisaya-Rinde die Gesammtmasse der Bastzellen grösser ist als bei anderen Chinarinden von abweichender Grösse und Anordnung der Bastzellen, so weist diese Erscheinung wiederum darauf hin, dass die Bastzellen den Sitz der Alkaloide darstellen, und durch die letztere Annahme würde jene auf den ersten Blick auffallende Abhängigkeit der chemischen Beschaffenheit einer Chinarinde von ihrer Structur grossentheils ihre Erklärung finden und das Weddell'sche empirische Gesetz eine physiologische Begründung erfahren.

5. In Betreff der beiden wichtigsten China-Alkaloide, *Chinin* und *Cinchonin*, ergiebt sich aus fast allen vorhandenen chemischen Untersuchungen, dass beide in der Regel in derselben Rinde neben einander vorkommen, jedoch so, dass in den Zweigrinden fast ausnahmslos das Cinchonin über das Chinin, in den Stammrinden dagegen

Digitized by Google

im Allgemeinen das Chinin überwiegt. Namentlich zeigt sich dies bei der Vergleichung von Stamm- und Zweigrinde gleicher Abstammung, z. B. bei der *Calisaya* in unserer Tabelle. Ferner beweisen die dortigen Angaben, dass das Cinchonin mit dem Lebensalter der Rinde nicht nur relativ (im Verhältniss zum Chinin), sondern auch absolut (d. h. zu Gunsten des Chinins) abnimmt. Dieser letztere Umstand macht es, da ohnehin kein Grund ist anzunehmen, dass zwei so nahe verwandte Stoffe in verschiedenen Bastzellen entstehen sollten, sehr wahrscheinlich, dass das Cinchonin sich durch den Lebensprocess*) allmälig in Chinin umwandelt, — eine Annahme, welche auch durch die chemische Aehnlichkeit unterstützt wird, daher auch bereits von den Chemikern**) als wahrscheinlich ausgesprochen worden ist.

Hierbei ist jedoch noch Folgendes zu bemerken. Nach den verschiedenen Analysen ähnlicher Rinden variirt das Verhältniss des Cinchonins zum Chinin in bedeutendem Grade; während in vielen Fällen in den Stammrinden das Chinin und in den Zweigrinden das Cinchonin stark überwiegt, nähern sich in anderen, sowohl Stamm- als Zweigrinden, die beiden Stoffe in ihren Mengen, ja es giebt Zweigrinden, wo das Chinin überwiegt (z. B. *Ch. regia convoluta* s. oben 2.), und es giebt Stammrinden, welche reicher an Cinchonin als an Chinin sind, z. B. *C. scrobiculata* mit 0,42 Proc. Chinin und 3,09 Proc. Cinchonin (nach Weddell 0,3—0,4 Chin. sulph., 0,7—0,8 Cinch. sulph.; Delondre 0,6—0,8 Chin. sulph., 1,2 Cinch. sulph.); *China flava Maracaibo* nach Delondre mit 0,3— 0,4 Proc. Chin. sulph. und 1,0 Proc. Cinch. sulph. Ueberhaupt sind die Columbischen Rinden im Allgemeinen reicher

*) Vielleicht auch erst in der abgeschälten Rinde bei der an den Stammrinden natürlich langsameren Austrocknung.

**) Zuerst von Stoltze und Mitscherlich. Neuerdings ist es Strecker gelungen, das Cinchonin in eine mit dem Chinin zwar nicht identische, aber doch isomere Base überzuführen. Ann. der Ch. u. Ph. Bd. 123. p. 379.

Digitized by Google

an Cinchonin als die Peruanischen und Bolivia-Rinden, und selbst die Stammrinden oft eben so reich oder reicher an Cinchonin als an Chinin. *Cinchona pubescens* soll nach Guibourt gar kein Chinin, sondern nur Cinchonin enthalten. Es geht hieraus hervor, dass das relative Alter der Rinde das Verhältniss der beiden Alkaloide nicht allein bestimmt, sondern dass dabei noch andere Umstände in Betracht kommen, dass namentlich, wie *Cinch. scrobiculata* und *pubescens* beweisen, für gewisse Species ein für allemal die Cinchoninbildung eigenthümlich ist, d. h. die Umwandlung in Chinin hier nur langsam und unvollständig fortschreitet.

Jedenfalls ist die von Weddell*) aufgestellte Ansicht, dass das Cinchonin seinen Sitz nicht wie das Chinin in der Bastschicht, sondern in der äusseren zelligen Rindenschicht habe, zu verwerfen. Als einziger Grund dafür wird angeführt, dass manche alte Rinden mit erhaltener zelliger Schicht verhältnissmässig reicher an Cinchonin waren, — was aber doch in Betracht, wie sehr auch bei unbedeckten Stammrinden das Cinchonin oft vorwiegt, nicht in Anschlag kommen kann, zumal da auch bei den ältesten Rinden die zellige Schicht, gesetzt sie enthielte das Cinchonin, niemals in solcher Ausdehnung vorkommt, dass dadurch das Ueberwiegen dieses Alkaloids bedingt werden könnte, indem mit dem Alter der Rinde gerade die Bastschicht immer überwiegender wird.

IV. Das Ergebniss aus dem Vorstehenden ist der Hauptsache nach der Nachweis, dass das Chinin und Cinchonin in den Bastzellen erzeugt und in der Folge in der Substanz der verdickten Membran der letzteren abgelagert werden; und zwar sind die Bastzellen höchst wahrscheinlich der ausschliessliche Sitz der Alkaloide. Denn dass das Rindenparenchym kein Alkaloid enthält, wird deshalb sehr wahrscheinlich, weil Rinden, welche

*) Les quinquinas p. 25.

Digitized by Google

kaum einzelne Bastzellen enthalten, auch annähernd ohne Alkaloid sind, weil ferner das dem Rindenparenchym so analoge Blattgewebe nachweislich kein Alkaloid enthält, und weil es endlich physiologisch nicht wohl denkbar ist, dass eine so eigenthümliche Stoffbildung dem Baste und den so verschiedenen Parenchymzellen gemeinsam sein sollte. Die Korkschicht ist, wie die directe chemische Prüfung lehrt, vollkommen alkaloidfrei, und dasselbe gilt vom Holze der Chinabäume.

Was die physiologische Bedeutung obiger Thatsache betrifft, so bietet sie einen neuen Fall für das bereits für die Milchsaft-Familien, namentlich für die Euphorbiaceen, Papaveraceen erkannte Gesetz, dass die besondere Function der Bastzellen in der Erzeugung eigenthümlicher Stoffe, insbesondere der Alkaloide, bestehe*). Durch Analogie, welche durch das oben angeführte Färbungsvermögen der Bastzellen unterstüzt wird, dürfen wir jenes Gesetz ohne Bedenken auch auf die übrigen Alkaloide, welche bei den echten und sogenannten falschen Chinarinden, d. h. in der Familie der Cinchonaceae vorkommen, und sogar auf andere eigenthümliche Stoffe, wie das Daphnin in *Daphne Mezereum*, das Salicin in der Weidenrinde und den bitteren Stoff in der Ulmenrinde ausdehnen. Die Bastzellen der letzten beiden Rinden besitzen, wie oben erwähnt, ein sehr entschiedenes Vermögen, Pigment zu sammeln, und verdanken dasselbe gewissen ausziehbaren Stoffen, von welchen oben auf indirecte Weise gezeigt wurde, dass sie nicht wohl etwas Anderes als Gerbstoff oder die diesen Rinden eigenthümlichen Bitterstoffe sein können. Abgesehen davon, dass der Gerbstoff aber bei beiden Rinden in der Membran der Bastzelle nicht nachweisbar ist, sprechen bei der Weidenrinde gegen den Gerbstoff als Ursache der Farbsammlung folgende Versuche. 1) Die Bastzellen

*) Vergleiche Schacht, Lehrb. der Anat. u. Physiol. I. p. 400, wo derselbe auch bereits die im Vorstehenden nachgewiesene Bedeutung der Chinabastzellen vermuthungsweise ausspricht.

Digitized by Google

einer mit Wasser ausgezogenen Weidenrinde haben die Fähigkeit, sich mit Cochenillelösung zu färben, verloren, dagegen wird diese Fähigkeit durch Tränkung von Querschnitten von *Linum* mit jenem Auszuge auf die Bastzellen der letzteren übertragen. 2) Wird aus diesem Auszuge der Gerbstoff, sei es durch Hausenblase oder durch Eisenchlorid, gefällt, so behält derselbe gleichwohl die Eigenschaft, in den *Linum*-Bastzellen die Pigmentsammlung zu verursachen. 3) Auch wenn man Weidenrinde so lange auszieht, dass sich kaum mehr eine Spur von Gerbstoff in dem letzten Auszuge nachweisen lässt, bleibt in dem letzteren die Eigenschaft, auf *Linum*-Bast übertragen, demselben die Fähigkeit mitzutheilen, sich mit Cochenille zu färben. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass das Salicin dieser Stoff ist, welcher demnach ebenfalls seinen Sitz und Ursprung in den Bastzellen hat*).

Auch von praktischem Interesse ist die Nachweisung, dass die China-Alkaloide ihren Sitz in den Bastzellen haben, indem dadurch gewisse allgemeine, bisher nur auf Erfahrung beruhende Kriterien für den relativen Werth verschiedener Chinarinden, namentlich dass der Werth einer Rinde *ceteris paribus* zunimmt mit der Stärke, d. h. mit dem Alter, und dass unbedeckte Rinden werthvoller sind als bedeckte, ihre theoretische Erklärung und eben dadurch ihre um so festere Begründung finden. Es ist namentlich zu erwarten, dass hiernach gewisse gangbare Verkehrtheiten in der Beurtheilung des Werthes der Chinasorten mehr und mehr verschwinden werden. Dass es nicht an solchen fehlt, geht schon aus den Handelspreisen hervor, welche auch immer im stärksten Missverhältniss zu dem wahren Werthe stehen, ähnlich wie

*) womit jedoch die bekannte Erscheinung, dass der Bast der Weidenrinde durch Schwefelsäure roth gefärbt wird, nicht, wie man gewöhnlich annimmt, zusammenhängt, indem die letztere Reaction von dem oben erwähnten Cyanogen herrührt und bei salicinlosen Rinden eben so gut statt findet.

Digitized by Google

dies bei der moskowitischen und sibirischen Rhabarber und bei dem sibirischen und canadischen Castoreum der Fall ist, was aber bei den Chinarinden deshalb besonders auffallend ist, weil hier der den Werth bestimmende Factor, der Gehalt an Alkaloid, besonders an Chinin, so evident ist. Zwar ist man in neuerer Zeit von dem früheren Vorurtheil, wonach man die feinröhrigen Rinden, besonders die Loxa, für die besten hielt, nach und nach abgekommen; gleichwohl entspricht der Preis noch durchaus jenem Vorurtheil; denn obgleich die Loxa-China höchstens (bei den dicksten Röhren) 0,7 Proc. Chinin und 1 Proc. Cinchonin enthält, so ist doch der Preis höher als der der stets alkaloidreicheren Huanuco, und sogar fast eben so hoch als der der unbedeckten Calisaya, deren Chiningehalt den der Loxa wenigstens um das Vierfache, meist aber noch viel mehr übertrifft, indem derselbe bei der letzteren oft ganz verschwindend und auch der Cinchoningehalt bei jener meist grösser als bei der Loxa ist. Die platte unbedeckte Calisaya enthält nach Dronke's Analyse fast doppelt so viel Alkaloid und darunter fast 3mal so viel Chinin, als die gerollte (wobei noch überdies die 17,6 Proc. betragende Korkschicht abgezogen ist), nach Reichardt 3mal so viel Alkaloid und 4—5mal so viel Chinin, nach Delondre 2mal so viel schwefelsaures Alkaloid und 3mal so viel schwefelsaures Chinin als die gerollte, und darnach stehen beide Sorten ungefähr in gleichem Preis. Calisaya I. enthält doppelt so viel Alkaloid und etwas mehr als doppelt so viel Chinin als die Carthagena, während sich der Preise wie 7:1 verhält. Carthagena enthält $^{18}/_{7}$mal so viel Alkaloid, doppelt so viel Chinin als die beste Loxa, die je untersucht worden ist (für die meisten Loxa-Rinden ist das Verhältniss noch viel ungünstiger, da sie meist so gut als kein Chinin und nicht viel mehr Cinchonin enthalten), und dennoch ist die Loxa circa 5mal so theuer als die Carthagena*).

Marburg, im Juni 1862.

*) Die Preiswürdigkeit einer Waare steht im Verhältniss

Digitized by Google

Nachtrag. Es bleiben mir nun noch einige Bemerkungen über die Gründe übrig, womit von Howard in seinen *Illustrations of the nueva Quinologia of Pavon* die der meinigen entgegengesetzte Ansicht, wonach die China-Alkaloide nur im Parenchym enthalten seien, vertheidigt wird, und zwar muss ich mich, da mir das Werk selbst bis jetzt nicht zu Gebote steht, auf den ohnehin fast ausschliesslich diesen Punkt hervorhebenden Bericht von H. Karsten in diesem Archiv pag. 232 beziehen.

Die Gründe, welche in diesem Bericht für die Ansicht Howard's angeführt werden, sind folgende:

1) Die Entdeckung krystallisirter Alkaloide innerhalb der Parenchymzellen von *Cinchona succirubra*. Dies würde allerdings ein unwidersprechlicher Beweis sein, vorausgesetzt, dass die Alkaloïdnatur der „concentrisch gruppirten Krystalle" wirklich nachgewiesen ist; bei Karsten wird nur angegeben, dass sie sich in Alkohol und Aether lösen. Die bei gewissen Chinarinden in Menge in den Parenchymzellen vorkommenden unlöslichen Krystalldrusen werden gewöhnlich für oxalsauren Kalk gehalten.

2) Nach mehreren Beobachtungen von Spruce und Cordover, in Uebereinstimmung mit Karsten's eigener Erfahrung, ist die *China rubra* aus tiefer gelegenen, wärmeren Gegenden ärmer an Alkaloiden, als von höher gelegenen Orten, und dem entsprechend fand Spruce die Rinden der *C. Calisaya* in tiefer gelegenen Gegenden hol-

---

zum Werthe und im umgekehrten Verhältniss zum Preise. Nehmen wir als Maassstab für den Werth der Chinarinde den Chiningehalt, und als Preis den Durchschnitt von 5 Jahren an, so ergeben sich für die oben angeführten Sorten folgende Beziehungen:

Die unbedeckte Königschina ist 3mal preiswürdiger als die gerollte und auch 3mal preiswürdiger als die beste Loxa. Die Carthagena-Rinde ist, verglichen mit der unbedeckten Königschina, $3^1/_2$mal, mit der bedeckten 11mal, mit der Loxa 13mal preiswürdiger.

Digitized by Google

zig, in höheren dagegen reicher an Parenchym. Abgesehen davon, dass diese Beobachtungen wenigstens nach dem Bericht nur sehr unbestimmt erscheinen, glaube ich auf dieses Argument kein grosses Gewicht legen zu können, theils weil die *China rubra* ein zu unbestimmter Begriff ist, theils weil sich der zweite Theil des Beweises auf eine andere Art bezieht als der erste.

3) Wichtiger ist die Angabe, dass Howard in der parenchymatösen Aussenrinde von *C. lancifolia Mut.* mit wenig Bastgewebe mehr Alkaloid fand, als in der nur aus Bastgewebe bestehenden Innenrinde, und ebenso in dem äusseren Theile der Stammrinde von *C. succirubra Pav.* mit wenig Bast grösseren Alkaloidgehalt als in dem inneren nur aus Bast bestehenden Theile. Da diese Ergebnisse in auffallendem Widerspruch mit den von mir oben pag. 139 und 140 mitgetheilten Analysen der nach Bast und Parenchym möglichst gesonderten Königschina, an deren Genauigkeit ich keinen Grund habe zu zweifeln, stehen *), so muss die Frage nach dieser Seite hin einstweilen dahin gestellt bleiben, bis weitere Untersuchungen die eine oder die andere Beobachtung bestätigen. Vor der Hand spricht die allgemeine Ansicht und namentlich sprechen die Analysen von Pelletier, Reichardt und Delondre, wonach die unbedeckte Königschina reicher an Alkaloiden ist als die bedeckte, sowie die Analyse von Delondre, wonach die platte *Ch. rubra de Cusco sine epid.* alkaloidhaltiger ist als die gerollte, zu meinen Gunsten.

4) Derselbe Widerspruch zeigt sich zwischen Howard's und meinen vergleichenden Analysen von jüngeren und älteren Rinden gleicher Art. Howard fand in dünnen grossentheils aus Zellgeweben bestehenden Röhren von

*) Das Resultat der Analyse der zweiten Rinde ist um so auffallender, als der die beiden Schichten, wie angegeben wird, trennende „Harzring" nichts anderes sein kann als das Periderma, und folglich die äussere an Parenchym reichere Schicht die Borke ist, welche man bisher weit entfernt war für den Hauptsitz der Alkaloide anzusehen.

Digitized by Google

C. lancifolia mehr Alkaloid als in mittleren und noch weniger in fast platten $^1/_2$" dicken Rinden, welche vorwiegend aus Bastgewebe bestanden, während ich für die *Calisaya* das entgegengesetzte Resultat gewonnen habe. Dass Zweigrinden ärmer an Alkaloid sind als Stammrinden ist übrigens von jeher, wie von Howard und Karsten selbst anerkannt wird, (p. 233) eine so ausgemachte Sache *), dass es wohl kaum noch einer Entscheidung in diesem Differenzpunct bedarf. Doch kann ich nicht umhin zwei Gewährsmänner für mich anzuführen: Howard, welcher (p. 233) durch Analysen von dünneren und dickeren Astrinden und Stammrinden von *C. Calisaya* (also an derselben Pflanzenart wie ich) zu dem Resultat kam, dass der Alkaloidgehalt mit dem Alter zunehme, und Karsten, welcher **) dasselbe an *C. lancifolia Mut.* (also an derselben Pflanzenart, für welche es von Howard bestritten wurde) dadurch nachwies, dass er in der Stammrinde $1^1/_2$ Procent schwefelsaure Alkaloide, in jungen Zweigrinden dagegen gar keine organische Basen sind.

Den Widerspruch zwischen den Resultaten von Howard's Analyse der *C. lancifolia* und der *C. Calisaya* sucht Karsten (p. 237) daraus zu erklären, dass von den älteren Handelsrinden (nur auf *C. Calisaya* kann sich dies beziehen) die parenchymatöse Aussenschicht wie gewöhnlich durch die Sammler abgekratzt gewesen sei, während doch unmittelbar darauf angegeben wird, dass jene Rinden von *C. Calisaya* speciell für Howard's Untersuchungen, wie es scheine von Herrn Spruce gesammelt seien. Abgesehen aber davon würde ja das Abkratzen der Aussenschicht nach Howard's Ansicht umgekehrt einen geringen Alkaloidgehalt für die Stammrinde von *C. Calisaya*

*) Doch ist als Ausnahme dieser Regel zu erwähnen, dass Reichel (vergl. Schleiden's Pharmakognosie p. 285) zwar in mittleren Rinden von C. lancifolia mehr Alkaloid fand als in jungen, dagegen in alten weniger.

**) Monatsberichte der Berliner Akademie 1858, p. 261.

Digitized by Google

zur Folge haben, also, da das Resultat der Analyse das entgegengesetzte ist, das Gegentheil beweisen.

Das Abnorme von Howard's Analyse der Rinden von *C. lancifolia* zeigt sich übrigens weniger in Beziehung auf den Gesammtgehalt an Alkaloiden, indem dieser bei jungen und alten Rinden fast constant erscheint, (so dass daraus fast ebensowenig ein Argument für Howard's Ansicht als für die meinige entnommen werden kann), als in Beziehung auf die einzelne Alkaloide, von denen das Chinin mit dem Alter der Rinde abnehmen, das Cinchonin aber zunehmen soll, während doch nach allen sonstigen Erfahrungen entweder beide Alkaloide mit dem Alter zunehmen oder nur das Chinin zu- dagegen das Cinchonin abnimmt.

Karsten macht (p. 238) gegen die vergleichenden Analysen, auf welche ich meine Ansicht stütze, den Einwurf, dass dabei die Zusammengehörigkeit der Rinden hinsichts des Standortes und der Individualität ausser Acht gelassen sei. Ich räume ein, dass, wenn es mir vergönnt gewesen wäre, verschiedene Rinden eines und desselben Baumes von *C. Calisaya* zu untersuchen, die Analysen vielleicht etwas andere Zahlen ergeben hätten. Indess wird doch Karsten der Verschiedenheit vom Standort und Individuum gewiss nicht eine solche Bedeutung zuschreiben wollen, dass dadurch sich Zweig- und Stammrinden in Beziehung auf den Alkaloidgehalt geradezu umkehren sollten, und vollends undenkbar ist es, dass dieser ungünstige Zufall bei allen Analysen, welche je von ungleich starken Rinden einer Art angestellt worden sind, sich hätte wiederholen sollen. Was aber wegen jener Mangelhaftigkeit des Materials meinem Beweis an Exactheit gebricht, das bin ich so glücklich mit Hilfe meiner wichtigen Gewährsmänner Howard und Karsten zu ergänzen, denn p. 233 wird ausdrücklich hervorgehoben, dass die verschiedenen Rindenstücke des *C. Calisaya,* welche zu Howard's Analysen dienten, von dem gleichen Standorte gesammelt waren, und Karstens oben ange-

Digitized by Google

führte Analyse von *C. lancifolia* bezieht sich nach seiner eigenen Angabe auf einen und denselben Baum. Es stimmen also geradezu diejenigen Untersuchungen jener Beiden, welche in Beziehung auf das Material allen Anforderungen genügen, mit dem Resultat meiner Analyse von *C. Calisaya* überein; — wogegen gerade von derjenigen vergleichenden Analyse Howard's, welche von Karsten meiner Ansicht entgegengestellt wird, nämlich derjenigen von *C. lancifolia* nicht angeführt wird (wenigstens in Karstens Bericht), dass das Material mit Berücksichtigung der genannten Umstände gesammelt worden sei. So erscheint also der Einwurf, womit Karsten meine Ansicht zu widerlegen versuchte, in Wahrheit als eine Bekräftigung meiner Ansicht, während sich derselbe gegen Howard's Ansicht umgewendet hat.

Auf den anderen Theil meiner vergleichenden Analysen, die Vergleichung des Alkaloidgehalts vom Rindengewebe mit vorwiegendem Parenchym und vorwiegendem Bast, findet natürlich Karstens Einwurf gar keine Anwendung; gleichwohl wird dieser Beweis, obwohl in directem Widerspruch mit den betreffenden von Karsten stark betonten Analysen Howard's, von Ersterem nicht berücksichtigt. Auch meine anderen Beweise finden weder bei Howard noch Karsten Widerlegung.

Zum Schluss muss ich noch einige andere in dem Bericht Karstens vorkommende Puncte berühren.

Zunächst soll nach Howard mit der gesteigerten Bildung oder Anhäufung von Alkaloiden die Grenze zwischen Bast und Zellgewebe mehr und mehr verschwinden (p. 231). Abgesehen davon, dass bei den Chinarinden bekanntlich überhaupt keine scharfe Grenze zwischen Bast- und Parenchym-Schicht existirt, ist nicht einzusehen, wie eine solche Grenze verschwinden könnte und namentlich wie dies mit einer Anhäufung von Alkaloiden zusammenhängen könnte, die Erklärung wenigstens, welche Karsten von dieser Erscheinung giebt, nämlich eine allmähliche Umänderung der Bastschicht in parenchymatisches

Digitized by Google

Gewebe und schliesslich in Kork- und Bastgewebe dadurch, dass alle Elementarorgane ihre Function und Structur ändern (d. h. also, dass die Bastzellen sich in Parenchymzellen verwandeln), ist auch von vorn herein schwer einzusehen, weil alsdann die Verdickungsschichten der Bastzellen aufgelöst werden und neue Zellen innerhalb der letzteren durch Quertheilung entstehen müssten, was meines Wissens nach in der Pflanzenanatomie unerhört ist. Deshalb verstehe ich auch nicht, was Karsten mit der „Mittelrinde" meint, welche nach seiner Ansicht höchst wahrscheinlich der Hauptsitz der Alkaloide sein soll. Alle Chinarinden bestehen nur aus der primären Parenchymschicht und der secundären oder Bastschicht, welche beide ohne scharfe Grenze in einander übergehen; eine Mittelrinde als eine von der ersteren verschiedene Schicht existirt bei keiner Chinarinde.

Zur Bestätigung des Zusammenhangs des Bruchs mit dem Alkaloidgehalt wird p. 235 eine Stelle von Weddell (p. 25) angeführt, wonach diejenigen Rinden, deren Bruch sich dem korkigen näheren mehr Chinin, diejenigen, deren Bruch kurzfaserig sei, mehr Cinchonin enthielten. Diese Stelle lautet jedoch bei Weddell gerade umgekehrt, nämlich: „Ainsi, plus la surface de la fracture transverse d'un quinquina s'approchera de la forme subéreuse, plus on pourra présumer, qu'il renferme cinchonine; plus, au contraire, elle s'approchera de la forme courtement fibreuse, plus on devra être porté à croire qu'il contient de quinquine." Ohnehin steht aber diese Stelle in gar keiner Beziehung zu der angeführten Ansicht von Howard, indem hier von Alkaloidgehalt überhaupt, bei Weddell dagegen vom Verhältniss des Chinin- zum Cinchoningehalt die Rede ist.

Endlich muss ich die Behauptung, dass auch Kork und Borke Alkaloid enthalten, bestreiten; Karsten hätte in der directen chemischen Analyse, auf welche ich mich (p. 142) berufe, einen besseren Grund anerkennen müssen als in den „carminrothen Dämpfen der Zersetzungspro-

Digitized by Google

ducte;" aber auch diese Angaben kann ich nicht bestätigen, weder Kork noch Borke zeigen mir beim Verkohlen in der Glasröhre rothe Dämpfe, auch die Parenchymschicht nicht, während dies bei dem Bast sehr deutlich statt findet. Auch schmecken weder Kork noch Borke bitter, die Parenchymschicht nur schwach, der Bast dagegen stark bitter. —

Sonach sind die einzigen Puncte, welche aus Howard's Untersuchung meiner Ansicht gegenüber in Betracht kommen können: die angebliche Entdeckung von krystallisirten Alkaloiden in den Parenchymzellen in der rothen Chinarinde, und die Angabe, dass er in der äusseren parenchymetischen Schicht derselben Rinde mehr Alkaloid gefunden habe als in dem Bastgewebe. Möchten die Chemiker durch Nachprüfung dieser Puncte die bestehende Differenz über die im Vorstehenden behandelte wichtige Frage zur Entscheidung bringen.

Marburg, im Juni 1863.

Chiningehalt ostindischer China-Rinden und Blätter.

Die von den Engländern in Ostindien im Neilgherry-Gebirge seit dem Jahre 1861 angepflanzten Cinchonen lieferten schon jetzt, nach den chemischen Analysen Howard's das interessante Ergebniss, dass sie hinsichts ihres Gehaltes an organischen Basen den guten südamerikanischen Rinden gleichkommen. Vorzugsweise wurde in Ostindien die *C. succirubra Pav.* angepflanzt. Von dem Ende 1862 vorhandenen 25,000 Cinchonen-Bäumchen gehörten die Hälfte dieser Art an. Howard erhielt aus 15 Monate alter Rinde dieser Species 3,30 — 3,40 Proc. organische Basen, wovon durch Aether 2,40 Proc. Chinin mit etwas Cinchonidin vermischt ausgezogen wurde und 0,60 Cinchonin zurückblieb. (Verlust 0,30 — 0,40 Proc.)

Eine andere Analyse einjähriger Rinde lieferte 2,59 Proc. organische Basen, wovon 2,55 Proc. in Aether

Digitized by Google

löslich, mithin Chinin und Cinchonidin zu sein schienen. Der Cinchoningehalt war merklich geringer, nämlich 0,04 Proc.

Diese Resultate sprechen nicht zu Gunsten der Hypothese Mitscherlich's, dass Chinin aus dem Cinchonin durch Aufnahme von Sauerstoff entstehe.

Eine sehr schätzbare Eigenschaft der Rinden ist die Leichtigkeit der Reindarstellung ihrer organischen Basen, im Vergleich mit den aus südamerikanischen Rinden gewonnenen, die an Chinasäure, Chinaroth, Harz etc. reicher zu sein scheinen, welche Stoffe ihnen hartnäckig anhängen.

Von ganz besonderem Interesse ist es, dass es Howard gelang, auch aus getrockneten Cinchonen-Blättern, von denen er einige Unzen aus Ostindien erhielt, organische Basen darzustellen und zwar in verschiedenen Analysen 0,11 Proc. und 0,19 Proc., welche reines schwefelsaures und oxalsaures Chinin gaben, ein Resultat, das wegen Nichterscheinens der rothen Dämpfe beim Erhitzen kaum vermuthet worden war. H. K.

Reduction der Kupferlösung durch Dextrin;

von

Dr. R. Kemper.

Die Frage, ob durch Dextrin aus kalischer Kupferlösung beim Erhitzen Oxydul abgeschieden, oder ob diese Reaction, wenn sie statt findet, durch dem Dextrin beigemengten Zucker hervorgerufen werde, ist noch nicht endgültig entschieden. Trommer*) vertritt die erstere Ansicht, während Fürstenberg**) annimmt, dass bei Anwendung reinen Dextrins keine Reduction eintrete. Limpricht in seinem Lehrbuche der organischen Chemie, hält für wahrscheinlich, dass die Reduction durch beigemengten Zucker bewirkt werde.

*) Annalen 39. 360.

**) Journ. für prakt. Chem. 31. 195.

Digitized by Google

Zur Darstellung eines zuckerfreien Dextrins wurde das käufliche in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und die Flüssigkeit entfernt; diese Operation wurde so lange (mehr als zwanzig Mal) wiederholt, bis das getrocknete und dann in Lösung gebrachte Dextrin, mit Hefe hingestellt, keinen Gewichtsverlust mehr erlitt. Beim letzten Auflösen wurde das zehnfache Gewicht Wasser genommen und dann mit Alkohol gefällt. Es wurden folgende Versuche angestellt:

1) 5 CC. der Fehling'schen Lösung wurden mit 25 CC. Wasser zum Kochen erhitzt und dann mit einer Flüssigkeit versetzt, welche 1 Proc. Dextrin enthielt. Es fand nicht die geringste Reduction statt, selbst nicht als 10 CC. der Dextrinlösung hinzugefügt waren.

2) Die Fehling'sche Lösung wurde ohne Wasserzusatz erhitzt und dann von der 1procentigen Dextrinlösung bis zum doppelten Volum der Kupferlösung hinzugegeben; auch jetzt fand bei längerem Kochen keine Abscheidung von Oxydul statt.

3) Wurde unter denselben Verhältnissen wie beim vorigen Versuche eine 2 Proc. Dextrin haltende Lösung benutzt, so fand erst dann eine geringe Oxydulabscheidung statt, als ein gleiches Volum, eine deutliche aber, als mehr als das doppelte Volum der Kupferflüssigkeit an Dextrinlösung zugesetzt war.

4) Wurde eine concentrirte Auflösung von Dextrin verwendet, so fand sofort beim Kochen eine Reduction des Kupferoxyds statt.

5) Eine 3procentige Dextrinlösung, die mit etwas Kali und so viel Kupfervitriol versetzt war, dass das anfangs niederfallende Kupferoxydhydrat wieder aufgelöst wurde, schied beim Erhitzen Oxydul ab; eine 1procentige wurde nicht reducirt.

6) Wurde eine 1procentige Dextrinlösung einige Zeit mit Kali gekocht und dann Kupfervitriol zugefügt, so fand ebenfalls keine Reduction statt.

Digitized by Google

Die wässerige Lösung dieses Dextrins wurde auf geringen Zusatz von wässerigem Jod weinroth, bei vermehrtem allmälig veilchenblau gefärbt; nach einiger Zeit hatte sich die Flüssigkeit abgesetzt, die Lösung war weinroth und am Boden lag eine dünne, veilchenblaue Schicht, welche, unter dem Mikroskope betrachtet, Stärkmehlkörnchen enthielt.

Durch Auflösung in vielem Wasser, Absetzenlassen und Filtriren wurde versucht, das Dextrin vom Stärkmehl zu befreien; nach dem Eindampfen, Fällen mit Alkohol u. s. w. zeigte es sich in seinem Verhalten gegen Kupferoxydkali nicht verändert. — Ausserdem überzeugte ich mich, dass durch Kochen Fehling'scher Lösung mit etwas Weizen- und auch Kartoffelstärke keine Verbindungen entstehen, welche die Kupferlösung reduciren, dass also auch ein etwaiger Gehalt des Dextrins an Stärkmehl nicht die Ausscheidung von Kupferoxydul bestärken kann.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen:

1) dass verdünnte Lösungen des Dextrins die Kupferlösung nicht reduciren, wohl aber concentrirtere,

2) dass das Dextrin durch Kochen mit verdünnter Kalilösung nicht in Zucker übergeführt wird.

Notiz über Entfärbung des Jodamylums;

von

Demselben.

Die blaue Farbe des Jodamylums verschwindet bekanntlich auf Zusatz mancher reducirenden Substanzen; es wurden von mir Versuche angestellt, ob Traubenzucker eine gleiche Wirkung ausübe.

Zu einer mit Stärkekleister und etwas Chlorwasser versetzten Jodkaliumlösung wurde eine wässerige Traubenzuckerlösung gefügt. Es fand allerdings Entfärbung statt, vollständig aber nur nach längerem Stehen verdünnter Lösungen mit einer grossen Menge Traubenzucker; stets

Digitized by Google

aber wird durch den Traubenzucker die Farbe heller, als die einer mit dem entsprechenden Volum Wasser verdünnten Probe. — Vollständige Entfärbung der Jodstärke durch Traubenzucker tritt jedoch bei gewöhnlicher Temperatur nach 1—2 Minuten ein, wenn man zu der Auflösung eine kleine Menge kohlensauren Natrons giebt. Durch einen mit denselben Quantitäten angestellten vergleichenden Versuch wurde die Ueberzeugung gewonnen, dass durch kohlensaures Natron allein die Farbe der Jodstärke nicht verändert wird, die Entfärbung mithin durch den Traubenzucker bewirkt wird, dessen reducirende Wirkungen auch hier (wie ja auch beim Indigo und dem Kupferoxyd) vorzugsweise in alkalischer Lösung sich äussere.

Der zu den Versuchen benutzte Traubenzucker war aus der Fabrik des Herrn Berthog in Magdeburg bezogen, doch lieferte auch der aus Honig dargestellte dieselben Resultate.

Was die Entfärbung der wässerigen Jodstärke durch Erhitzen anlangt, so ist die Ansicht Baudrimont's, dass die verflüchtigten, über der Flüssigkeit stagnirenden Joddämple beim Erkalten wieder verschluckt würden und so die Wiederbläuung des Stärkmehls bewirkten, bereits von Kraut*), Pohl**), Schönbein***), Personne†) und Fresenius††) ausführlicher besprochen und widerlegt.

Von meinen Versuchen wäre vielleicht noch anzuführen, dass die Entfärbung in einem offenen Glasrohre bei 80° C. eintrat, und dass beim Erkalten an der Luft zuerst wieder eine schwach blaue Farbe wahrgenommen wurde, als die Temperatur der Flüssigkeit 70° C betrug; ver-

*) Gmelin, Organ. Chem. IV, 554.
**) Journ. für prakt. Chem. 83, 38.
***) Ebendaselbst 84, 402.
†) Pharm. Vierteljahrsschrift 11, 84.
††) Analyt. Zeitschr. 1, 85.

Digitized by Google

muthlich werden jedoch diese Grade differiren, wenn Stärkekleister und Jodwasser in verschiedenen Verhältnissen zusammengebracht werden.

Wird, wie schon Fresenius anführt, die in einem Probecylinder befindliche, nur bis zur Entfärbung erhitzte, Jodamylumlösung in kaltes Wasser getaucht, so tritt die blaue Färbung zuerst wieder am Boden des Gefässes auf, wo die stärkste Abkühlung statt gefunden hat. Fresenius hält demnach die Ansicht Pohls über die Ursache der Entfärbung, dass nämlich beim Erhitzen die Adhäsions- und Absorptionskraft der Stärke zum Jod abnehme, die Löslichkeit des letzteren in Wasser hingegen zunehme, für die allein richtige, und glaube auch ich, dass diese Erklärung mit allen bis jetzt bekannten Thatsachen im Einklange steht.

Digitized by Google

II. Monatsbericht.

Mehratomige Harnstoffe.

Durch Vereinigung der Cyansäure oder der cyansauren Aether mit Ammoniak oder den Monaminen entsteht bekanntlich der Harnstoff und die Gruppe der Harnstoffe, welche Alkoholradicale enthalten. In ganz gleicher Weise vereinigen sich die zweiatomigen Ammoniake mit Cyansäure zu Körpern, deren Verhalten im Allgemeinen dem der Harnstoffe sehr ähnlich ist. Zu dieser Classe von Körpern gehört der von J. Volhard entdeckte Aethylenharnstoff, eine Verbindung, welche durch Vereinigung von Cyansäure mit dem Aethylendiamin, $(C^4H^4)''H^4N^2$, der zweisäurigen Amidbase des ölbildenden Gases, entsteht. Der Aethylenharnstoff, $C^8H^{10}N^4O^4$, lässt sich betrachten als Zusammenlagerung von zwei Atomen gewöhnlichen Harnstoffs, bewirkt durch die bindende Kraft des zweiatomigen Aethylens, welches in jedem Harnstoffatom ein Atom Wasserstoff vertritt:

$$(C^4H^4)'' \begin{matrix} H^3(C^2O^2)''N^2 \\ H^3(C^2O^2)''N^2. \end{matrix}$$

Er bildet sternförmig gruppirte farblose Nadeln, ist leicht löslich in kochendem Wasser, besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei 192° und zeigt eine grosse Beständigkeit gegenüber den selbst concentrirten Mineralsäuren. Mit Platin- und Goldchlorid giebt er krystallisirbare Verbindungen, durch Kalihydrat wird er in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin zerlegt.

Aethylenharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist, erhält man in zweierlei Weise, einmal durch Verbindung von Aethylendiäthyldiamin mit Cyansäure, sodann durch Vereinigung von Cyansäure-Aether mit Aethylendiamin. Die Producte dieser beiden Reactionen sind aber nicht identisch, sondern isomer. Der nach der ersten Methode entstandene Diäthylenharnstoff zerfällt durch Kalihydrat in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiäthyldiamin, während der andere isomere unter

Digitized by Google

denselben Umständen in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylendiamin zerlegt wird. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXIX. 348—361.*) *G.*

Harnsaures Natron.

Baumgarten hat die Beobachtung gemacht, dass harnsaures Natron, aus seiner Lösung durch eine kalt gesättigte wässerige Lösung von phosphorsaurem oder doppelt kohlensaurem, essigsaurem, salpetersaurem, schwefelsaurem Natron oder Chlornatrium gefällt, in durchsichtige Kugeln erscheint, die aber, sobald die letzten Salztheilchen durch Auswaschen entfernt sind, krystallinische Form annehmen. Diese Umwandlung aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand ist jedoch mit keiner Veränderung in der Zusammensetzung verbunden; das harnsaure Natron besteht in beiden Modificationen im lufttrockenen Zustande aus NaO, HO, $C^{10}H^2N^4O^4$ + 3 HO und verliert bis 130° erhitzt 1 At. HO. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXVII. 106—110.*) *G.*

Darstellung des Murexids.

Eine neue Bereitungsweise des Murexids besteht nach Braun in der Verwerthung der Harnsäure des Guanos, nach folgendem Verfahren.

Guano wird nach Broomann zuerst mit Salzsäure ausgezogen, dann der Rückstand von je 1,12 Kilogr. Guano, gut ausgewaschen, mit 340 Liter Wasser und 4,48 Kilogr. Aetznatron in einem geräumigen Kessel gekocht. Nach 1 Stunde setzt man eine aus 1,12 — 1,68 Kilogr. bereitete Kalkmilch hinzu, wodurch die Extractivstoffe grösstentheils niedergeschlagen werden, kocht noch eine $^1/_4$ Stunde und lässt dann klären. Die heisse überstehende abgezogene Flüssigkeit wird sofort mit Salzsäure übersättigt, wobei sich die Harnsäure, ein wenig gefärbt, als dichtes Pulver abscheidet. Um Verlust an Harnsäure zu vermeiden, darf nach Bensch's Angabe der Kalk nicht gleichzeitig mit dem Aetznatron zugesetzt werden.

Obige Operation wiederholt man mit geringen Portionen Aetznatron und Kalkmilch noch zwei Mal, um alle Harnsäure zu extrahiren. Der unlösliche Rückstand dient als Dünger. Aus der nicht weiter als durch Auswaschen gereinigten Harnsäure wird das Murexid so bereitet: auf

Digitized by Google

je 0,98 Kilogr. Säure nimmt man 1,187 Kilogr. Salpetersäure von 36° B., welche letztere in einem irdenen Gefässe sich befindet, während dieses wiederum in dem kalten Wasser eines anderen Gefässes schwimmt. In die Salpetersäure trägt man allmälig in Portionen von je 35 Grm. die Harnsäure ein, sie auf die Oberfläche weit ausstreuend und darnach einrührend.

Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Alloxan, gemengt mit unzersetzter Harnsäure und Salpetersäure, wird in einem emaillirten Gusseisengefäss zuerst vorsichtig im Sandbade erwärmt, bis neue Einwirkung beginnt, dann vom Feuer genommen, damit sich die Masse senke, und dies so oft wiederholt, bis nach neuem Erhitzen kein Steigen mehr eintritt. Dann steigert man die Temperatur bis 110° C. und trägt in das Product der Einwirkung von 2,38 Kilogr. Salpetersäure auf 1,96 Kilogr. Harnsäure 200 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 24° B. und entfernt nach kurzer Zeit vom Feuer. Der Inhalt des Gefässes bildet schliesslich einen rothbraunen weichen Teig, ein Gemisch aus salpetersaurem Ammoniak, Murexid und Extractivmaterien, bekannt im Handel als Murexid en pâte. Wird derselbe mit Wasser und verdünntem Ammoniak ausgewaschen, so erhält man daraus das trockene Murexid des Handels. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 83. Hft. 1 — 2.*)

B.

Oxydation durch Alloxan.

Versetzt man nach A. Strecker eine Alloxanlösung mit einer Lösung von Alanin, so färbt sie sich dunkelroth; bei gelindem Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure und Aldehyd und beim Erkalten scheidet sich Murexid aus. In ähnlicher Weise verhält sich Leucin, nur dass hier statt des Aldehyds sich Valeraldehyd entwickelt. Es geht nämlich das Alloxan durch Aufnahme von Wasserstoff in Alloxantin über, welches mit dem Ammoniak Murexid bildet, und das Alanin und Leucin werden zu Aldehyd (Acetaldehyd oder Valeraldehyd), Kohlensäure und Ammoniak oxydirt. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIII. 363 — 365.*) *G.*

Hydantoïn.

Das Hydantoïn hat A. Bäyer durch Reduction des Allantoïns mittelst Jodwasserstoffsäure dargestellt; es

Digitized by Google

wird jodfrei und das Allantoïn spaltet sich in Harnstoff und Hydantoïn:

$$\underset{\text{Allantoïn}}{C^8H^6N^4O^6} + 2HJ = \underset{\text{Harnstoff}}{C^2H^4N^2O^2} + \underset{\text{Hydantoïn.}}{C^6H^4N^2O^4} + J^2$$

Die Substanz krystallisirt in farblosen Krystallen, kracht etwas zwischen den Zähnen, schmeckt schwach süss und ist leicht in Wasser löslich. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXVII. 178 — 180.*) *G.*

Ueber den Gehalt des Harns an Hippur- und Harnsäure.

Bence Jones bestimmte die Hippursäure und Harnsäure aus Harn gleichzeitig, erstere nach der Methode von Liebig, welche er für die vorzüglichste hält. Nach diesen Untersuchungen enthielt der 24stündige Harn eines Mannes im Mittel 4,9 Grm. Hippursäure und 7,7 Grm. Harnsäure, der eines anderen Mannes 6,5 Grm. Hippursäure und 12,6 Grm. Harnsäure. Die Harnmengen betrugen 1,25 und 2,37 Pinten. Beide Personen erhielten gemischte Kost; die erste wog 10 Stein 12 Pfund, die zweite 14 Stein 6 Pfund. Ferner enthielten 1000° CC. vor dem Essen entleerten Harns der zwei Personen im Mittel 4,51 Grm. Hippursäure und 6,05 Grm. Harnsäure, nach dem Essen entleerten Harns 5,94 Grm. Hippursäure und 9,48 Harnsäure. (*Journ. of the Chem. Soc. 15. — Chem. Centrbl. 1862. 55.*) *B.*

Alkapton.

Alkapton nennt Bödeker einen Stoff, den er aus dem Harn eines Kranken durch Fällen mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit Aether erhielt. Es stellt eine goldgelbe firnissartige Masse dar ohne Geruch und besonderen Geschmack, durchsichtig, glänzend, spröde, an feuchter Luft klebrig werdend, doch nicht zerfliesslich und beim Erhitzen auf Platinblech schmelzend, wobei sich dann ein äusserst widerlicher, penetranter, urinös-brenzlicher Geruch entwickelt. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt es ammoniakalische Dämpfe, löst sich in Wasser und Alkohol fast in jedem Verhältnisse, in Aether fast gar nicht auf und röthet Lackmus. Der Stoff zeichnet sich besonders dadurch aus, dass er in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff anzieht und sich dadurch braun färbt (daher

Digitized by Google

Alkapton benannt von dem arabischen *al* und dem griechischen Worte καπτειν, begierig verschlucken), und dass er wie der Traubenzucker die alkalische Kupferlösung reducirt. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXVII. 98 — 106.*) *G.*

Ueber das Vorkommen des Ammoniaknitrats in thierischen Flüssigkeiten.

Die Leichtigkeit, mit der sich Ammoniaknitrat aus Wasser und atmosphärischer Luft bildet, liess Schönbein vermuthen, dass dasselbe auch in thierischen Flüssigkeiten vorhanden sei. Er untersuchte daher Speichel, Nasenschleim und Harn auf diese Substanz. Mit einigen Tropfen verdünnter chemisch reiner Schwefelsäure versetzter Speichel bläuet Jodkaliumkleister rasch bis zur Undurchsichtigkeit; doch giebt der Speichel von verschiedenen Personen und der zu verschiedenen Zeiten gesammelte nicht immer eine gleiche Reaction. Der Speichel, den Schönbein Morgens von sich sammelte, reagirte am stärksten, der am Abend secernirte am schwächsten; im Speichel anderer Personen blieb die Reaction auch aus. Es braucht indess der Speichel dann durchaus nicht frei von salpetriger Säure zu sein, denn Schönbein fand, dass Rhodankalium, dass bekanntlich manchmal im Speichel vorkommt, Jodstärke entbläuet, und dass mit Rhodankalium versetzter Speichel nicht mehr auf Jodkaliumkleister reagirt, wenn dies vorher der Fall war. Auf Zusatz von Kali entwickelt solcher Speichel Ammoniak, wie sich aus der vorübergehenden Färbung feuchten Curcumapapiers und aus der Bildung von Salmiaknebeln erkennen lässt. Aehnlich dem Speichel verhält sich auch der Nasenschleim. — Der Harn, der, wie Pettenkofer zuerst beobachtete, wässerige Jodstärke entfärbt, könnte demnach Nitrit enthalten, da mit wenig Kali versetzter Harn einen Rückstand giebt, der bei Zusatz von Schwefelsäure Dämpfe entwickelt, welche Jodkaliumkleister noch tief bläuen und Indigopapier bleichen. Möglicher Weise könnte diese Reaction auch durch die Gegenwart von Nitraten bedingt sein, welche unter Vermittelung der Chloride des Harns und der zugesetzten Schwefelsäure zur Bildung von Chlor und Untersalpetersäure Anlass geben würden; wahrscheinlich findet sich auch Ammoniaknitrit im Schweisse. — Die Quelle dieses Ammoniaknitrits ist noch unbekannt. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 86.*) *B.*

Digitized by Google

Krystallisirter phosphorsaurer Kalk,

$2CaO,HO,PO^5$, tritt im Harn auf, wenn nach H. Bence Jones die Bedingungen zum Bestehen des Salzes gegeben sind, also durch Zusatz von Chlorcalcium zum Harne, bei vorsichtigem Abdampfen und durch beide Mittel zugleich. Durch die Diät oder durch Arzneien (Kalkwasser, kohlensaures Kali etc.) kann bewirkt werden, dass der frische Harn statt des sauren gleich das neutrale Phosphat enthält. (*Chem. Soc. Quart. Journ. 15. — Chem. Centrbl. 1862. 43.*) *B.*

Ueber die scharfe Flüssigkeit in den Drüsen der Kröte.

Die in den Hautdrüsen der Kröte (*Bufo vulgaris*) enthaltene Flüssigkeit hat man lange für giftig gehalten. Schon Cuvier berichtigte diesen Irrthum und 1826 wies Davy nach, dass diese Flüssigkeit zwar scharf, aber nicht giftig und dass sie neutral sei. Cloez und Gratiolet haben später wieder behauptet, dass jenes Secret stark giftig sei. Dem wurde nachher wieder von Gregor Rainey widersprochen, und Davy theilt nun nochmals die Resultate neuer Versuche mit, denen zufolge jenes Secret nicht alkalisch reagirt und auch nicht giftig ist. (*Edinb. n. phil. Journ. — Chem. Centrbl.*) *B.*

Ueber die sogenannten Haarballen aus den Gedärmen der Wiederkäuer.

Der Dünndarm von Schafen, die einer epidemieähnlichen Krankheit unterlegen waren, fand sich immer durch eine grössere oder kleinere Kugel, einen sogenannten Haarballen, verstopft. Ein von R. Hoffmann untersuchter Ballen hatte $^1/_4$ Zoll im Durchmesser, wog 1,32 Grm. und zeigte eine Dichtigkeit von 0,9913. Derselbe war dunkelocherbraun, an der Oberfläche vollkommen glatt und homogen und bestand aus einer verfilzten feinhaarigen lichtbraunen Masse, in welcher Czermak langgestreckte Bastfasern, sogenannte Gefässe, erkannte; Wollhaare waren nur ganz sporadisch vorhanden. Die chemische Untersuchung ergab in 100 Theilen:

Wasser	4,145
Pflanzenfaser	38,078
In Wasser lösliche organ. stickstoffhalt. Substanzen	12,078

Digitized by Google

In Wasser lösliche Salze	3,742
In Wasser unlösliche Salze und Sand	10,803
Fette Stoffe	8,823
Andere organische Stoffe	22,331.

Die im Wasser lösliche organische stickstoffhaltige Substanz entwickelte beim Erhitzen den Geruch nach verbrennendem Horne; die Lösung war braun und reagirte alkalisch. Die im Wasser löslichen Salze enthielten Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, viel Kalk und Alkalien und Spuren von Magnesia und Eisen. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 86.*) *B.*

Ueber die Bestimmung des Gehaltes an Leimsubstanz in den Leimsorten von Risler-Beunat.

Risler bedient sich zur Bestimmung der Leimsubstanz *a*) einer Lösung von 10 Grm. reiner Gerbsäure in 1 Liter Wasser, *b*) einer Auflösung von 10 Grm. Hausenblase und 20 Grm. Alaun in 1 Liter Wasser, und corrigirt dann das Verhältniss der beiden Flüssigkeiten durch Zusatz von Wasser zur Gerbsäurelösung, was umgangen werden kann, wenn man einfach den Titer der Gerbsäurelösung im Verhältniss und zu reiner Leimsubstanz, als welche Hausenblase zu betrachten, prüft. Man löst dann 10 Grm. Leim und 20 Grm. Alaun in 1 Liter Wasser und erhitzt die Mischung, wenn es nöthig, zum Kochen. Dann mischt man 10 Cubikcentim. der Gerbsäurelösung und 10 Cubikcentim. der Leimlösung hinzu, schüttelt die Mischung stark, fügt, wenn der Niederschlag sich gesetzt, wieder 1 Cubikcentim. Leimlösung zu und filtrirt durch ein kleines nassgemachtes Kattunfilter. Bringt nun 1 Tropfen Leimlösung noch eine Trübung hervor, so setzt man abermals 1 Cubikcentim. Leimlösung zu, filtrirt und probirt abermals, und wiederholt dies so lange, als die Gerbsäurelösung noch durch Leimlösungzusatz getrübt wird.

Schneider prüfte nun den Titer der Gerbsäurelösung zur Hausenblaselösung und fand, dass 100 Cubikcentimter Gerbsäurelösung durch 118 Cubikcentim. Hausenblaselösung vollständig gefällt wurden. Er löste nun 10 Grm. Leim und 20 Grm. Alaun in 1 Liter Wasser auf, und von dieser erforderten 20 Grm. der Gerbsäurelösung 27, 26, 26 und 25,8 Cubikcentim, also im Mittel 26,2 Cubikcentim. der Leimlösung. Demnach würden zu 100 Cubikcentim. der Gerbsäurelösung 131 Cubikcentim. der Leimlösung nöthig gewesen sein, und folglich

Digitized by Google

enthielt der Leim 90 Proc. Leimsubstanz. Fortgesetzte Versuche gaben gleiche Resultate, und so empfiehlt Schneider das Verfahren wenigstens da, wo eine Annäherung bis auf 2 bis 3 Proc. genügt. Da sich die Gerbsäure leicht in Gallussäure verwandelt, so ist es nöthig, dieselbe oft zu erneuern. (*Polyt. Centralh.*) *Bkb.*

Verhalten des Kaliumplatincyanürs zum thierischen Organismus.

Schwarzenbach hatte es sich zur Aufgabe gestellt, zu erforschen, ob das Platincyanür dasselbe Vermögen besitze, den deletären Charakter des Cyankaliums aufzuheben, wie das Eisencyanür. Nach den Resultaten, welche der innerliche Gebrauch des Kaliumplatincyanürs an Hunden, Kaninchen und jungen Hühnern ergeben hatte, lässt Schwarzenbach als festgestellt annehmen, dass das Kaliumplatincyanür nicht giftig ist, indem nach $^1/_2$ Stunde, wo den Thieren dasselbe in einer Gabe von 6 Granen beigebracht worden war, auch nicht das geringste Zeichen einer Vergiftung eintrat, während 2 Gran Cyankalium in Wasser gelöst und den Thieren beigebracht, den augenblicklichen Tod herbeiführten. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 11. Heft 1.*) *B.*

Ueber die in Nordamerika gebräuchlichen Heilmittel gegen den Schlangenbiss.

J. M. Maisch macht darüber folgende Mittheilungen: Die Wurzeln von *Eupatorium aromaticum* und *ageratoides Linn.* sind unter dem Namen *white snakeroot*, weisse Schlangenwurz, in einigen Landestheilen in Gebrauch; grössere Wichtigkeit haben aber in den südlichen Staaten *Euphorbia hyssopifolia L.* und *Euph. leucolepsis Gray* erlangt, welche beide unter dem Namen *Justice's weed* bekannt sind. Neuerdings hat Dr. J. D. Irwin auf die in sehr grosser Menge in Arizona an der mexicanischen Grenze wachsenden *Euphorbia prostata Aiton* als Antidot gegen Schlangenbiss aufmerksam gemacht. Der Saft wird mit vielem Wasser verdünnt, innerlich gereicht und die Wunde damit ausgewaschen. Die dortigen spanischen Bewohner nennen die Pflanze „*Gollindrinera*", Schwalbenwurz. Dr. Irwin hält diese *Euphorbia* für ein ebenso zuverlässiges Gegengengift gegen Schlangenbiss als Brom.

Digitized by Google

Liastris spicata Willd., bekannt unter dem Namen *Button snakeroot*, knöpfige Schlangenwurz, und *Liastris scariosa* und *squarrosa Willd.* werden in einigen südlichen Staaten *Rattlesnake's master*, Klapperschlangen-Meister genannt; ausser ihnen werden noch andere *Liatris*-Arten mit knolligen Wurzeln zu gleichen Zwecken benutzt, so auch *L. odoratissima Willd.*, welche auf dem Stengel eine grosse Menge Krystalle von Cumarin ausscheidet.

Auch *Aster aesticus Ait. s. A. latifolius Nees ab E.*, *Sampson snakeroot* genannt, wird gegen Schlangenbiss und gleichfalls gegen Entzündungen angewandt, welche durch Berührung mit *Rhus Toxicodendron L.* und anderen giftigen Pflanzen hervorgerufen werden. Einen bedeutenden Ruf bei derartigen Zufällen geniesst eine Varietät von *Nabalus albus Koch, var. Serpentaria, s. Prenanthus Serpentaria Pursh.*, welche sich der Trivialnamen *Lionsfort* und *Rattle snakeroot*, d. h. Löwenfuss, Klapperschlangenwurz, erfreut. Innerlich wird in Südcarolina der Milchsaft angewandt, und äusserlich die Blätter als Umschläge auf die Bisswunde gelegt.

Von *Anemone cylindrica Gray* kauen die Indianer, wenn sie von einer Schlange gebissen worden sind, die oberen zarten Theile, verschlucken einen Theil des mit dem Saft imprägnirten Speichels und legen die breiige Masse auf die Bisswunde.

Die sogenannte amerikanische *Aloe, Agave Virginica Linn.*, heisst in Südcarolina auch häufig *Rattlesnake's master*, und soll der sehr bittere Saft, innerlich genommen, ein ziemlich zuverlässiges Heilmittel gegen den Biss der Klapperschlange sein.

In medicinischer Hinsicht soll in dieser Beziehung das von Bibron empfohlene Brom die besten Dienste leisten, welches er in folgender Mischung giebt: *Recp. Brom* ʒjj β, *Kalii jodati gr. jj Hydrarg. chlor. corros. gr. j, Spirit. vini rectificat.* ʒxxx. Die Dosis ist ein Theelöffel, verdünnt mit einem Esslöffel voll Wein oder Franzbranntwein.

Was nun die Anwendung der oben angeführten Heilmittel für den angegebenen Zweck anbetrifft, so ist dieselbe bei allen die gleiche oder doch sehr ähnlich. Man gibt entweder den ausgepressten Saft, oder ein starkes Decoct in Wasser oder Milch, und applicirt dasselbe zugleich äusserlich auf die Wunde, auf die man auch wohl die zerquetschte Wurzel oder die zerstossenen Blätter als Cataplasma legt. (*Buchner's n. Repert. Bd. 11. 8 u. 9.*)

B.

Digitized by Google

Ueber einen Vergiftungsfall mit den Beeren des Solanum pseudo-capsicum.

Montané berichtet im *Journ. de Chim. méd. 1862. 38. 24.* über einen Vergiftungsfall mit den Beeren des *Solanum pseudo-capsicum* bei einem Kinde von 5 Jahren. 3 bis 4 Beeren waren hinreichend, die bedenklichsten Symptome hervorzurufen. Die Pflanze wird wegen ihrer korallenrothen Früchte sehr häufig als Zierpflanze in den Gärten cultivirt. Die Beeren des *Solanum pseudo-capsicum* sehen den Judenkirschen sehr ähnlich, und sind, wenn der Kelch fehlt, leicht damit zu verwechseln; sie schmecken fade und schwach süss; ihre Kerne sind 3—4 Millimeter gross, unregelmässig eiförmig, ausgeschweift oder fast nierenförmig, gerandet, dunkelgelb. Die Judenkirschen schmecken säuerlich süss und schwach bitter; ihre Kerne sind etwa 2 Millimeter gross, oval, linsenförmig, kaum ausgeschweift, nicht gerandet, citronengelb. Bei einer vorgekommenen Vergiftung mit dergleichen Früchten wäre also, behufs der Ermittelung der Abstammung des Giftes, besonders das Augenmerk auf die Samenkerne zu richten. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 11. 4.*) *B.*

Ueber die Auffindung des Strychnins bei Vergiftungen und den Einfluss des Morphiums in Verdeckung der Farbenreaction.

Veranlasst durch eine gerichtlich-chemische Leichenuntersuchung, bei der es ihm unmöglich war, Strychnin zu entdecken, während er moralisch überzeugt war, dass es angewandt worden sei, unternahm J. Reese eine Reihe von Versuchen, um die Angabe Wormley's zu prüfen, dass bei Gegenwart einer das Strychnin überwiegenden Menge Morphium die Möglichkeit abnehme, das erstere durch die gewöhnliche Farbenreaction zu erkennen. Er fand dieselbe vollständig bestätigt. Nachdem er sich durch diese wiederholten Untersuchungen künstlicher, dem Mageninhalte ähnlicher Mischungen, die geringe Mengen Strychnin enthielten, überzeugt hatte, dass nach der Methode von Stas weniger als $^1/_{100000}$ Gran Strychnin noch mit Sicherheit durch die Farbenreaction nachzuweisen sei, während in solchem Falle der Zusatz der dreifachen und selbst der doppelten Menge die Reaction gänzlich verhinderte, eine gleiche Menge sie schon aufs äusserste schwächte, so suchte er durch Ver-

Digitized by Google

suche mit reinen Lösungen, frei von organischen Beimischungen, das Verhältniss festzustellen, in dem dieser Einfluss statt findet. Er erhielt so die folgenden Resultate.

Er konnte nachweissen bei

1	Strychnin	auf	1	Morphium	$^1/_{500000}$	Gran.
1	„	„	2	„	$^1/_{300000}$	„
1	„	„	3	„	$^1/_{50000}$	„
1	„	„	4	„	$^1/_{100000}$	„
1	„	„	5	„	$^1/_{80000}$	„
1	„	„	10	„	$^1/_{10000}$	„
1	„	„	20	„	$^1/_{5000}$	„

Mit der Zunahme der Morphiummenge nahm demnach die Nachweisbarkeit des Strychnins in hohem Grade ab. Dasselbe bestätigten auch Vergiftungsversuche an Katzen. (*Chemic. News. 1862. 35.*) *B.*

Zur Erkennung des Strychnins.

J. J. Reese will die Bemerkung gemacht haben, dass die bekannte Reaction auf Strychnin (mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Kaliumeisencyanid) bei Gegenwart von Morphin mehr oder weniger verdeckt werde.

R. P. Thomas fand dies jedoch nicht bestätigt; als das Morphin dreimal mehr betrug wie das Strychnin, liess sich das letztere noch in den kleinsten Mengen unzweideutig nachweisen. (*Wittst. Vierteljahrsschr. Bd. 11. 4.*) *B.*

Ueber Einrichtung von Behältern, welche durch die meisten sauren und alkalischen Flüssigkeiten nicht angegriffen werden.

Wendete man nicht gerade Guss- oder Schmiedeeisen an (welche übrigens die unangenehme Eigenschaft haben, leicht von sauren Flüssigkeiten angegriffen zu werden), so war es bisher sehr schwierig, derartige Bassins construiren zu können. Die meisten Materialien oder Kitte, welche man vorgeschlagen, werden entweder zu leicht angegriffen, oder sind zu theuer, um in allen Fällen angewendet werden zu können.

H. Kalisch schlägt vor, steinerne Wände mit Schwerspathplatten zu bedecken und die Fugen mit einem auf folgende Art bereiteten Kitt auszudichten.

Digitized by Google

Man digerirt 1 Theil Kautschuk, fein zerschnitten, mit 2 Theilen frisch rectificirtem Terpentinöl so lange, bis die Mischung gleichförmig ist, worauf man 4 Theile pulverisirten Schwerspath zusetzt.

Behälter, welche auf diese Art construirt sind, widerstehen nach Kalisch nicht allein der ätzenden Eigenschaft kochender Alkalien, sondern auch den meisten organischen und anorganischen Salzen, z. B. dem schwefel-, salz- und salpetersauren Zink-, Eisen- und Kupferoxyd, dem Weinstein etc., ferner der kochenden Salz-, Phosphor-, Bor-, Oxal- und Weinsäure, sowie der etwas verdünnten kalten Schwefelsäure. (*Rep. chim. appl. III. 474.*)

B.

Verfahren der Fabrikation von Salpeter, Seignettesalz, chemisch reinem Weinstein, Weinsäure, schwefelsaurem Kali und Natron in Einer Folge;

von Guido Schnitzer.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu ermitteln, einerseits bei einmaliger Krystallisation einen reinen, verkäuflichen Salpeter aus Chilisalpeter zu gewinnen, und andererseits dem Nebenproducte, welches die Mutterlauge des Salpeters nach gehöriger Ausnutzung auf Kalisalpeter liefert, die vortheilhafteste Verwerthung zu geben. Er verbindet deshalb die Fabrikation von Salpeter mit der Darstellung einer Reihe anderer Producte, welche, an sich von hohem Werthe, nach dieser neuen Methode zugleich in grösserer Reinheit, als nach den seither üblichen Verfahrungsweisen, erzielt werden.

1) Fabrikation des Salpeters. Rohe Pottasche und Chilisalpeter, dem Gewichte nach im Verhältniss der Aequivalente ihrer wirksamen Bestandtheile, werden im eisernen Kessel mit so viel Wasser behandelt, als zur Auflösung der Salze nöthig scheint, und unter Umrühren erhitzt. Um nun dem Uebelstande zu begegnen, zwei unter ähnlichen Verhältnissen krystallisirbare und deshalb schwer zu scheidende Salze in Lösung zu haben, setzt er der kochenden Lösung unter beständigem Rühren so viel gelöschten Kalk zu, als zur Bindung der Kohlensäure der Soda nöthig ist. So fällt kohlensaurer Kalk zu Boden und die Lösung enthält Kalisalpeter und Natronlauge. Nach Entfernung des Feuers lässt

Digitized by Google

man absetzen oder filtrirt und dampft die klare Flüssigkeit in einem andern Kessel auf 40° B. ein. Das Waschwasser des kohlensauren Kalkes wird zu neuen Ansätzen verwandt, und der ausgewaschene Kalk zur Entwickelung von Kohlensäure mittelst Salzsäure verwendet, wozu er sich des feinpulverigen Zustandes wegen gut eignet. Die Krystallisation des Salpeters nach hinlänglicher Concentration der Lauge darf nach dem Erkalten derselben auf die Lufttemperatur der Umgebung als vollendet angenommen werden. Die Lauge wird dann nochmals concentrirt und es werden durch Krystallisation die letzten Salpetertheile gesondert, die Krystalle nach dem Abtropfen mit kaltem, schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, wodurch etwa noch anhängende Natrontheile entfernt werden, und bilden sie getrocknet die fertige Waare. Die Lauge wird dann verwandt

2) zur Fabrikation des Seignettesalzes. In diese Lauge trägt man unter Erhitzen gepulverten rohen Weinstein, bis die Lösung neutral reagirt, und zwar geschieht dies am besten in einem kupfernen Kessel. Dabei bleibt der im rohen Weinstein stets vorhandene weinsaure Kalk im Rückstande, welcher durch sorgfältiges Waschen gereinigt und wie in Nr. 4. angegeben, auf Weinsäure verarbeitet wird. Die über dem Rückstande befindliche Seignettesalzlösung wird filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle scheiden sich in einem kühlen Raume nach längerem Stehen ab.

3) Fabrikation von chemisch reinem Weinstein. Der raffinirte Weinstein des Handels enthält entweder Kalk oder Eisen. Um denselben nun rein zu erhalten, bringt der Verfasser den rohen Weinstein, wie bei Nr. 2. beschrieben, in alkalische Lösung, scheidet dadurch sowohl Eisenoxyd als Kalk unlöslich aus, versetzt die klare Lösung genau mit so viel reiner Salzsäure, um das Natron zu binden. Dadurch scheidet sich die unlösliche Verbindung von saurem weinsauren Kali oder Weinstein ab, während Chlornatrium und sonstige in kleinen Spuren beigemengte Salze in Lösung bleiben.

Der so erhaltene Weinstein ist feinkörnig, krystallisirt und zeigt sich nach dem Waschen mit kaltem Wasser getrocknet als reine untadelhafte Waare.

4) Fabrikation von Weinsäure. Um diese eisenfrei zu erhalten, wird sie meistentheils mehrmals umkrystallisirt. Dies ist nicht nöthig, wenn ein eisenfreier

Digitized by Google

weinsaurer Kalk aus dem rohen Weinstein hergestellt wird, und man erreicht solches mit Leichtigkeit, wenn man die nach Nr. 2. bereitete Seignettesalzlösung mit der äquivalenten Menge feingepulverten eisenfreien Gypses zusammenbringt und mit Wasser gut durchrührt, den weinsauren Kalk absetzen lässt und die schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron enthaltende Flüssigkeit abzieht. Wird der weinsaure Kalk mit kaltem Wasser genügend abgewaschen, so ist er vollkommen rein und liefert mit Schwefelsäure versetzt Gyps, der stets aufs neue zu verwenden ist, und eine Weinsäure, die aus erster Krystallisation schon als reine und verkäufliche Waare hervorgeht.

5) Zur Gewinnung von schwefelsaurem Kali und schwefelsauren Natron wird die vom weinsauren Kalk abgezogene Flüssigkeit eingedampft und durch successive Krystallisation zuerst das schwefelsaure Kali und dann das schwefelsaure Natron erhalten. (*Würtemberg. Gewerbebl. — Dingl. Journ. Bd. 162. Heft 2.*) *Bkb.*

Bereitung von Aetznatron aus Chilisalpeter.

Wöhler hat beobachtet, dass beim Glühen von Braunstein mit salpetersaurem Natron ohne Luftzutritt keine Spur mangansauren Natrons entsteht; er findet den Grund darin, dass das salpetersaure Natron zu leicht zersetzt wird und schon zersetzt ist, bevor der zur Bildung der Mangansäure erforderliche Temperaturgrad erreicht ist. Die Zersetzung soll so vollständig sein, dass man dieses Verhalten zur Bereitung von reinem Natronhydrat anwenden könne. (*Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 119. p. 375. — Polyt. Centralbl. 1862. Hft. 2. p. 150.*) *Bkb.*

Darstellung des Natrum carbonic. pur. aus käuflicher Soda.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen der rohen Soda sind nach W. Linau schwefelsaures, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron, Chlornatrium, bisweilen Schwefelnatrium und Eisen, auch ist dem Verfasser häufig Blei als solche vorgekommen. Bei der Reinigung durch Umkrystallisiren und Zersetzung des Schwefelnatriums durch Zusatz von kohlensaurem Bleisalz geht stets eine ge-

Digitized by Google

ringe Menge Blei in die Lauge des kohlensauren Natrons über, welche allerdings meistentheils in der Mutterlauge bleibt, zuweilen aber auch in den ausgeschiedenen Krystallen nachgewiesen werden kann. Um nun vollkommen reines kohlensaures Natron aus dem käuflichen Salze zu gewinnen, löse man dasselbe in destillirtem Wasser auf, verdünne die klare Lösung mit der 6- bis 8fachen Menge Wassers und leite einen Strom Schwefelwasserstoff 3 bis 5 Minuten hindurch. Dadurch werden Eisen und Blei gänzlich niedergeschlagen, aber zugleich wird wieder etwas Schwefelnatrium gebildet. Um dies zu zersetzen, fügt man nach Entfernung des schwarzen Niederschlags durch Absetzen und Filtriren dem Filtrat *Ferrum oxydatum fuscum* mit Wasser zum Brei angerührt zu. Es bildet sich sofort Schwefeleisen, man filtrirt, dampft das klare Filtrat ein und lässt krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle sind vollkommen rein und die Lauge giebt durch nochmaliges Abdampfen abermals reine Krystalle, während die letzte Mutterlauge sich zu Fällungen verwenden lässt. Das beim Zersetzen des Schwefelnatriums stets entstehende Aetznatron beseitigt man leicht durch Zusatz einer kleinen Menge doppelt-kohlensauren Natrons beim Eindampfen.

Sehr zu beachten ist dabei, dass die Lösung der rohen Soda möglichst verdünnt werde, bevor Schwefelwasserstoff durchgeleitet wird, weil sich sonst mehr Schwefelnatrium bildet und die Lauge dann leicht bei der Zersetzung desselben durch Eisen etwas Eisen aufnimmt, was bei gehöriger Verdünnung nicht der Fall ist. (*Polyt. Centralh.*) *Bkb.*

Verfahren der Gewinnung von reinem Kochsalz und von Chlorkalium aus den Salzmutterlaugen.

Das auf den Salinen zur Anwendung kommende Verfahren, die Talkerde durch Kalkmilch niederzuschlagen und das entstehende Chlorcalcium durch Glaubersalz in Chlornatrium und schwefelsauren Kalk umzuwandeln, hat Sillo auf das hier zu beschreibende Verfahren geführt.

Der mit gesättigter Salzlösung bereiteten Mutterlauge wird Kalkmilch zugesetzt, um die Talkerdesalze und besonders die schwefelsaure Talkerde (Chlormagnesium schadet bei dieser Operation nicht) zu zersetzen. Man

Digitized by Google

erhitzt dann bis zum Kochen, damit die Zersetzung vollständig stattfinde, lässt die Mischung in ein Bassin zum Absetzen des Niederschlages fliessen, wobei darauf zu achten ist, dass die Mutterlauge vor dem Vermischen mit Kalk nicht mehr als 26 bis 27° zeigt. Aus der abgegossenen Lauge erhält man durch Abdampfen in der Art der gewöhnlichen Salzsoolen Kochsalz, dessen Reinigung in der Art erfolgt, dass, sobald das Chlorkalium beim Erkalten anfängt zu krystallisiren, das Versieden beendigt wird. Die kochend heisse Flüssigkeit kommt nun in Krystallisirgefässe in welchen sich zunächst das suspendirte Kochsalz niederschlägt. In Folge des stärkeren Erkaltens entstehen nachher kleine Krystalle von Kochsalz und Chlorkalium. Ist die Temperatur der Flüssigkeit auf 60 bis 70° C. gesunken, so lässt man die nun ganz klare Lauge in andere Gefässe fliessen, in denen das Chlorkalium beim Erkalten krystallisirt.

Die letzte Mutterlauge wird mit einer neuen Portion gereinigter Salzmutterlauge und den in den ersten Krystallisirgefässen gebildeten unreinen Krystallen wieder in die Pfanne gegeben, versiedet, krystallisirt, und so fort, bis endlich die letzte Mutterlauge zu viel Chlormagnesium enthält, um wieder mit versiedet werden zu können.

Die Chlorkaliumkrystalle reinigt man durch Abtropfen möglichst von dem anhängenden Chlormagnesium. Das Kochsalz dagegen bringt man in konische Fässer, die unten eine durch einen Stöpsel verschlossene Oeffnung haben, giesst warme Mutterlauge darauf, welche beim Eindringen in die Masse das Chlormagnesium mit fortnimmt und nach Entfernung des Stöpsels abfliesst. Zwei oder drei Mischungen genügen zur Reinigung des Salzes. (*Brevets d'invent. T. 37. — Polyt. Centralbl. 1862. Lief. 2. S. 150.*) *Bkb.*

Salpeterprobe von F. Reich.

Der Salpeter wird in einem bedeckten Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen. Der Gewichtsverlust giebt den Feuchtigkeitsgehalt. Nach wiederholtem Einschmelzen giesst man in ein erwärmtes Porcellanschälchen aus und pulvert die geschmolzene Masse nach dem Erkalten.

In den gereinigten Platintiegel bringt man nun 2 — 3 Grm. feines Quarzpulver, glüht und bestimmt das Gewicht desselben. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des

Digitized by Google

geschmolzen gewesenen Salpeterpulvers und glüht das Gemenge eine halbe Stunde lang bei schwacher Rothglühhitze. Der Gewichtsverlust ist die gesuchte Menge Salpetersäure. Ist dieser = d, so hatte man

1,874 . d salpetersaures Kali, oder

1,574 . d salpetersaures Natron;

hat man aber n Gewichtstheile von dem Salpeter abgewogen, so entspricht derselbe

$$187{,}4 \frac{d}{n}$$ Proc. salpetersaurem Kali, oder

$$157{,}4 \frac{d}{n}$$ Proc. salpetersaurem Natron.

Schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen werden bei schwacher Rothglühhitze nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so kann sich Chlornatrium verflüchtigen. (*Berg- u. Hüttenm. Ztg. — Polyt. Centralbl.*) *E.*

Neuer Cement.

In England wird von einem Cement viel Gebrauch gemacht, den Herr P. Spence von Manchester aus dem Gaskalk und den Rückständen der Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde anfertigt. Beide werden gepulvert und im Verhältniss von 2:1 genau gemischt, dann mit einer Lösung von Zinkvitriol (1 Theil Zinkvitriol und $4\frac{1}{2}$ Theile Wasser) angemacht, und mit der Hand in Ziegeln geformt, die man trocknet und in einen Kalkofen bei gelinder Hitze brennt. Man zerschlägt sie alsdann in Stücke, die man in gut schliessenden Tonnen aufbewahrt. Indem man sie fein mahlt, erhält man ein graugelbes Pulver, das einen ausgezeichneten Cement abgiebt. Es scheint, als ob die feinvertheilte Kieselsäure, die beim Behandeln des Thons mit concentrirter Schwefelsäure zurückbleibt, das gebildete Schwefelcalcium und den kohlensauren Kalk des Gaskalks zersetze und so den Cement bilde. Die Beimischung von Zinkoxyd verhindert die Flechtenbildung auf dem Cement. (*Cosmos. Polyt. Journ. Gemeinn. Wochenschrift. Nr. 1.*) *B.*

Digitized by Google

III. Literatur und Kritik.

Anleitung zum Bestimmen der vorzüglichsten essbaren Schwämme Deutschlands für Haus und Schule, von August Sollmann. Mit mehr als 150 Abbildungen. Hildburghausen, Kesselring'sche Hofbuchhandlung. 1862. In 8vo. VIII u. 84 S. 48 Tafeln.

Im Gegensatz zu dem von uns in d. Bl. besprochenen Ebbinghaus'schen Pilzwerke, dessen nun erschienene weitere Lieferungen (II—VII.) nur Abbildungen enthaltend, in unserm ungünstigen Urtheile über dasselbe nichts zu ändern vermögen, können wir vorliegendes kleine Buch den Herren Pharmaceuten, welche sich mit Mykologie zu beschäftigen gesonnen sind, bestens empfehlen. Wir können zwar die Nachsicht, welche Verf. für die lithographirten Abbildungen in Anspruch nimmt, weil er, um das Werkchen wohlfeiler zu machen, die Uebertragung auf Stein selbst besorgt habe, ihm nicht zu Theil werden lassen, und müssen die Tafeln, welche zum Theil Original-Abbildungen, zum Theil Copien nach Büchner, Ficinus, Krombholz, Lenz, Nees v. Esenbeck, Oken, Rabenhorst, Schäffer und Staude enthalten, als keineswegs untadelhaft bezeichnen. Aber dem gegenüber erscheint dasjenige, was Verf. als die Hauptaufgabe seines Buches hinstellt, dem Anfänger eine sicher leitende Anweisung zur Bestimmung nach analytischer Methode in die Hand zu liefern, erreicht. Es entspricht durchaus unsern Ansichten, dass Verf. in den Tabellen zur Bestimmung der Arten nur die essbaren Species namhaft macht, ohne sich bei den übrigen darum zu kümmern, ob sie von irgend einem Autor als verdächtig oder giftig figuriren, oder überhaupt nur wegen ihrer Consistenz u. s. w. ungeniessbar sind. Bei der Auswahl der aufzunehmenden Schwämme ist sehr richtig nicht bloss der Wohlgeschmack der einzelnen Species, sondern ihr massenhaftes Auftreten und die Anwesenheit untrüglicher Kriterien insbesondere maassgebend gewesen. Der Erleichterung halber sind die Pilze in möglichst wenigen Gattungen vertheilt, und z. B. die *Polypori*, *Fistulina* dem Genus *Boletus* eingeordnet. Die Gattung *Agaricus* ist nicht nach den Farbenunterschieden und mikroskopischen Merkmalen der Sporen, welche übrigens angeführt werden, eingetheilt; *Cantharellus* ist davon getrennt. Sehr zweckmässig findet sich in dem Buche ein Abschnitt über die Zubereitung und Aufbewahrung der Speiseschwämme, in welchem die Recepte der Hausfrau sehr willkommen sein werden. Bei den einzelnen Pilzen ist auf die für ihre Zubereitung besonders passenden Kochformeln verwiesen. In dem bemerkten Abschnitte ist auch die Bereitung von Soja aus Pilzen hervorgehoben, welche bei uns noch sehr vernachlässigt wird. Die Volksnamen der verschiedenen Schwämme sind bei diesen ziemlich regelmässig aufgeführt. Die

Digitized by Google

Erklärung der Kunstausdrücke ist in den Text eingeschaltet, nicht in einem besonderen Abschnitte behandelt.

Göttingen. Dr. Th. Husemann.

Flora von Nord- und Mitteldeutschland. Zum Gebrauche auf Excursionen, in Schulen und zum Selbstunterricht; bearbeitet von Dr. August Garke, Custos am Königl. Herbarium in Berlin und Mitglied vieler gelehrten Gesellschaften. Sechste verbesserte Auflage. Berlin, im Verlage von Wiegandt u. Hampel. 1863.

Wenn ein systematisch-botanisches Buch, wie die Flora von Nord- und Mitteldeutschland, bereits die sechste Auflage erlebt hat, so sind seine wissenschaftlichen und praktischen Eigenschaften anerkannt; das Werkchen hat, wie man zu sagen pflegt, die Feuer- und Wasserprobe ausgehalten, und das botanische Publicum hat somit seine Anerkennung in eclatanter Weise constatirt. Diese grossartige Betheiligung ist zugleich ein erfreulicher Beweis, dass in unserem Vaterlande die Liebe zu dieser Wissenschaft, welche Geist und Körper stärkt, nicht abgenommen, sondern im Gegentheil immer mehr Freunde angezogen hat, und dem Verf. gebührt der Dank, die Bearbeitung eines Werkchens übernommen zu haben, welches allgemein befriedigte und nicht zu grosse Kosten verursachte.

Im Jahre 1858 veröffentlichte ich in diesem Archiv meine Berichtigungen und Bemerkungen zu der 4ten Auflage dieser Flora, mit besonderer Berücksichtigung der darin besprochenen botanischen Verhältnisse der preussischen Rheinprovinz, und sah nun in der 6ten Auflage (da mir die 5te Auflage nicht zu Handen gekommen ist) zu meiner Befriedigung, dass der Verf. mit diesen meinen Ansichten meistens einverstanden war und solche in der 6ten Auflage adoptirt hatte. Im Interesse der Sache erlaube ich mir auch für die 6te Auflage des Buches in der früher begonnenen Art mit einigen Berichtigungen und Bemerkungen fortzusetzen, um das Werkchen auch für unsere Gegend noch brauchbarer zu machen.

Die 6te Auflage hat in Anordnung und Beschreibung gegen die 4te Auflage im Wesentlichen keine bedeutenden Veränderungen erfahren, obwohl viele Familiennamen eine andere Schreibart erhalten, z. B. *Berberideen Vent.* nennt der Verf. jetzt *Berberidaceen Vent.*, *Cistineen Dunal* jetzt *Cistaceen Dunal*, *Sileneen De C.* jetzt *Silenaceen DC.*, *Hypericineen DC.* jetzt *Hypericaceen DC.*, *Celastrineen R. Br.* jetzt *Celastraceen R. Br.*, *Pomaceen Lindl.* jetzt *Pomarien Lindl.*, *Potameen Juss.* jetzt *Potamien Juss.*, *Aroideen Juss.* jetzt *Araceen Juss.* etc.

Manche Namen von Gattungen und Arten sind ebenfalls in der 6ten Auflage umgeändert worden, wie u. a. *Rhamnus Frangula L.* in *Frangula Alnus Mill.*, *Helianthemum vulgare Gärtn.* in *H. Chamaecistus Mill.* u. s. w. Obschon in der 6ten Auflage mehrere im Gebiete später aufgefundene Pflanzen beschrieben sind, welche in der 4ten Auflage nicht vorhanden waren, so haben auch manche andere wieder das Bürgerrecht verloren und die Zahl der Gattungen und Arten in den beiden Auflagen hat sich dadurch nur unbedeutend verändert; viele neue Fundorte sind hinzugekommen, aber auch mancher unsichere Standort ist wieder mit Recht gestrichen worden.

Digitized by Google

Nachstehende Bemerkungen scheinen mir der ferneren Berücksichtigung nicht unwerth.

76. *Aruncus L.* (*Spiraea L.*) ist aus der XII. Cl. in die XXII. Classe übergegangen.

13. *Scabiosa L.* Es lässt sich nicht einsehen, aus welchem Grunde der Verf. von der Diagnose der 4ten Auflage abgewichen, den Blumenboden von *Scabiosa* deckblätterig (*bracteatus*), statt wie es überall in der botanischen Kunstsprache üblich, spreublätterig (*paleaceus*) zu nennen, da doch in der Definition eines Deckblattes ein wesentlicher Unterschied besteht von der eines Spreublattes, und halte es deswegen auch nicht für richtig, die Spreublättchen auf dem Blüthenboden als Deckblätter zu bezeichnen.

Pag. 8. *Batrachium confusum Grke. Ranunculus tripartitus Nolte. R. Petiveri c. minor Koch syn.* muss als rheinische Pflanze aufgenommen werden, indem dieselbe von Hrn. Collegen Herrnkohl in der Gegend von Cleve aufgefunden ist.

Pag. 18. *Nuphar intermedium Ledeb.* ist für die deutsche Flor neu und wächst in Ostpreussen in dem Gehlweider See bei Goldapp und im Samlande.

Pag. 21. *Corydalis intermedia Mer.* (*C. fabacea Pers.*) hat Dr. Wirtgen für die Rheinprovinz in der Eifel bei der Nyrburg entdeckt.

Pag. 22. *Fumaria parviflora Lamk.* Diese Pflanze wächst auch im Moselthale oberhalb Igel bei Trier.

Pag. 32. *Sisymbrium Loeselii L.* Es wäre bezeichnender für die Standorte in der Rheinprovinz: Burg Rheinstein am Rhein unterhalb Bingen und Burg Cobern an der Mosel oberhalb Coblenz zu nennen.

Pag. 33. *Sisymbrium strictissimum L.* Diese Pflanze findet sich nicht allein bei Hanau, sondern auch zerstreut im Rheinthale bis unterhalb Bingen.

Pag. 34. *Erysimum hieracifolium L.* (*E. strictum Fl. Wett.*) wächst nicht allein bis Mainz und am Niederrhein, sondern durch das ganze Rheinthal bis Coblenz, Cöln etc., dann zerstreut im Nahe- und Moselthale.

Pag. 39. *Diplotaxis viminea DC.* habe ich schon 1824 am Main, gegen Hanau über, aufgenommen.

Pag. 41. *Alyssum campestre L.* soll nach *Tinant Fl. Luxemb.* auch bei Perl an der Obermosel vorkommen.

Pag. 48. *Calepina Corvini Desv.* findet sich auch am Maarhof bei Müngersdorf in der Flora von Cöln.

Pag. 52. *Viola sciaphila Koch.* am Rabenfelsen in Schlesien, ist eine neue Zugabe für die 6te Auflage.

Pag. 61. *Dianthus Caesius Sm.* kommt nicht allein am Niederrhein, sondern auch am Mittelrhein bei St. Goar und im Moselthale bei Trier vor.

Pag. 66. *Melandryum dubium Hampe*, bei Blankenburg am Harze, ist neu.

Pag. 68. *Spergula pentandra L.* wächst auch in der Gegend von Saarbrücken.

Pag. 69. *Spergularia marina Grke.* kommt in der Rheinprovinz an den Salinen von Kreuznach, Münster am Stein und auf den sumpfigen salzhaltigen Wiesen von Emmersweiler bei Saarbrücken vor.

Pag. 82. *Hypericum Elodes L.* findet sich auch am Niederrhein bei Wesel und Goch.

Digitized by Google

Pag. 115. *Spiraea Aruncus L.* ist jetzt *Aruncus sylvester Kosteletzki* und *Spiraea ulmaria L. Ulmaria pentapetala Gilib.*

Pag. 128. *Fragaria elatior Ehrh.* ist *Frag. moschata Duchesne* und *F. collina Ehrh. Fr. viridis Duchesne.*

Pag. 134. *Agrimonia pilosa Ledeb.*, bei Rastenburg in Ostpreussen, ist neu für die deutsche Flor.

Pag. 137. *Rosa pomifera Herrm.* findet sich auch zerstreut im Saar- und Moselthale, wie auch in der Gegend von Eupen.

Pag. 152. *Herniaria incana Lamk.*, eine südliche und südöstliche Pflanze; dass diese auf der Mainspitze wachsen soll, ist mir nicht bekannt und mir auch nicht wahrscheinlich. Da auch weder Dr. Wirtgen in seiner rheinischen Reiseflora, noch Fuckel in seiner Flora von Nassau etwas davon erwähnen, so scheint mir die Sache wohl auf einer Verwechselung der *Herniaria hirsuta* zu beruhen.

Pag. 159. *Saxifraga elatior M. et Koch.* ist nach der 6. Auflage am Kessel des Gesenkes im Riesengebirge aufgefunden worden; dagegen ist die *S. umbrosa L.*, welche an dem in der 4. Auflage angegebenen Standorte nicht wächst, gestrichen worden.

Pag. 164. *Helosciadium repens Koch* wurde in jüngster Zeit vom Collegen Herrnkohl in der Umgegend von Cleve aufgefunden.

Pag. 181. *Chaerophyllum aureum L.* kommt auch hin und wieder im Nahethale vor.

Pag. 191. *Valeriana Phu L.* Der Standort dieser Pflanze auf dem Hundsrücken ist sehr fraglich, und wenn dieselbe bei Castelaun auch gefunden worden ist, so kann sie wohl nur als verwildert angesehen und ein Gartenflüchtling gewesen sein.

Pag. 196. *Petasitis alba Gärtn.* Herr Eigenbrodt in Trier fand nach dem Zeugniss von Dr. Wirtgen diese im ganzen westlichen Deutschland noch unbekannte Pflanze bei Olsheim im Reg.-Bezirk Trier.

Pag. 198. *Aster salicifolius Scholler* kommt auch stellenweise, wenn auch zerstreut und selten, im Rhein- und Moselthale vor.

Pag. 225. *Cirsium oleraceo-arvense Nägeli* (*C. Reichenbachianum Löhr Enumeratio p. 364*) wurde von Dr. Wirtgen für die Rheinprovinz in der Eifel bei Müllenborn im Oosthale aufgefunden.

Pag. 250. *Hieracium Caesium Fr.* wurde auch bei Niedermendig unweit Andernach im Rheinthale entdeckt.

Pag. 266. *Ramischia secunda Grke.* Wenn man den Namen nach Opitz verändern wollte, so konnte auch die ursprüngliche Benennung *Ramischia secundiflora Opitz* unbedenklich beibehalten werden.

Pag. 269. *Gentiana lutea L.* Dass diese Hochgebirgspflanze in der Rheinprovinz bei Calcar wachsen soll, beruht ganz gewiss auf einem Irrthum; denn ausser dem hohen Schwarzwalde und den Vogesen wächst sie rheinabwärts nicht; auch wird sie weder von dem eifrigen Forscher Freund Herrnkohl in Cleve, noch von Dr. Wirtgen erwähnt.

Pag. 275. *Lappula deflexa Wahlnb.* Der Fundort bei Birkenfeld kann nur durch ein Versehen in meine *Enumeratio* gekommen sein, da auch die Pflanze noch nirgends in der Rheingegend beobachtet worden ist.

Pag. 288. *Scrophularia Neesii Wirtgen* hat der Verf. in der 6ten Auflage als Var. β *Nesii Wirtg.* bei *Sc. Ehrharti Steven* untergebracht.

Pag. 330. *Littorella lacustris L.* Bei dieser Pflanze sind die

Digitized by Google

Fundorte in der Rheinprovinz nicht angegeben; sie kommt sowohl im Pulvermaar in der Eifel, wie auch am Unterrhein im Schwarzwasser bei Wesel vor.

Pag. 332. *Amaranthus retroflexus L.* habe ich auch bei Cöln aufgefunden, wie aus meiner Flora von Cöln zu ersehen ist.

Pag. 363. *Betula alba L.* ist als Art wieder vorgezogen und *B. verrucosa Ehrh.* als Synonym beigegeben. — *B. pubescens Ehrh.* haben als Synonym erhalten *B. odorata Bechst.*, *B. dubia Wender.*, *B. ambigua Hampe*, *B. davurica Pallas* und als Var. β. *B. carpatica Willd.*

Pag. 364. *Alnus autumnalis Hartig* ist als Art wieder eingezogen und bei *A. incana DC.* als Var. β. *autumnalis Hartig* untergebracht.

Pag. 368. *Potamogeton polygonifolius Pourr.* wächst für die Rheinprovinz auch bei Cleve.

Pag. 388. *Cypripedium Calceolus L.* Die Fundorte in der Rheinprovinz sind nicht angegeben, man findet sie u. a. bei Coblenz, Linz, Remagen oft in Menge und in der Eifel bei Birresborn u. s. w.

Pag. 417. *Juncus Gerardi Loisl.* Diese Pflanze gaben schon Ziz, Döll und Fr. Schultz im Nahethale an den Salinen von Kreuznach und Münster am Stein an, und ich habe dieselbe im Jahre 1844 in meiner Flora von Trier als dort vorkommend beschrieben.

Pag. 388. *Crocus vernus L.* Nach meiner Ansicht wächst diese Pflanze in der Rheinprovinz nicht wild, und wenn dieselbe auch bei Mörs gefunden worden ist, so kann sie nur als Gartenflüchtling und verwildert angesehen werden.

Pag. 425. *Carex Buxbaumii Wahlnb.* muss unbedingt für Bensberg gestrichen werden, da sie dort nicht mehr gefunden worden ist.

Pag. 430. *Carex Michelii Host.* bei Lobositz in Böhmen; ist für die Flora von Nord- und Mitteldeutschland neu.

Pag. 431. *Carex laevigata Sm.* habe ich auch in der Gegend von Mühlheim am Ohlichsweiher bei Schildgen, wie meine Flora von Cöln ausweiset, aufgefunden.

Pag. 434. *Tragus racemosa Desf.* ist immer noch für die Rheinprovinz eine sehr fragliche Pflanze und scheint wohl auf einer Verwechselung zu beruhen, da auch kein rheinischer Botaniker ihrer erwähnt.

Pag. 437. *Alopecurus arundinacea Poir.* *A. ruthenica Weinm.* *A. nigricans Hornem.* ist nach der 6ten Auflage bei Dresden und Greifswalde aufgefunden worden, und der in der 4ten Ausgabe angeführte Standort bei Reichenbach in Schlesien und am Greifswalder Wallgraben wird auf *A. pratensis-geniculatus Wichura (A. hybrida Wimmer)* übertragen.

Pag. 440. *Leersia oryzoides Sw.* führt jetzt den Namen *Oryza clandestina Al. Br.*

Pag. 443. *Ammophila arenaria Link* wächst auf der Afferder Haide bei Cleve, von Herrnkohl mitgetheilt.

Pag. 445. *Aira uliginosa Weihe*, jetzt *A. discolor Thuill.*, ist auch bei Cleve und Goch aufgefunden worden.

Schliesslich enthält auch diese neue Auflage (die gefässführenden Acotylen) kryptogamische Gefässpflanzen und ein vollständig ausgeführtes Register.

Dr. M. J. Löhr.

Digitized by Google

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten, 1863. No. 3.

Aichhorn, Prof. Dr. Sigm., Einleitung in das Studium der Naturgeschichte. Für Anfänger bearb. 3. unveränd. Aufl. gr. 16. (56 S.) Gratz 1862, Damian u. Sorge. geh. n. 1/3 ℛ.

Beer, J. G., Beiträge zur Morphologie u. Biologie der Familie der Orchideen. Fol. (VIII u. 44 S. mit eingedr. Holzschn. u. 12 Steintafeln.) Wien, Gerold's Sohn. cart. n. 10 ℛ.

Bibliotheca historico-naturalis, physico-chemica et mathematica. Herausg. v. Ernst A. Zuchold. 12. Jahrg. 1862. 2. Heft. Juli bis December. gr. 8. (S. 75—196.) Ebd. n. 1/3 ℛ.

Bronn, Prof. Dr. H. G., die Classen und Ordnungen des Thierreichs. 3. Bd. Weichthiere (Malacozoa). 24—25. Lief. Lex.-8. (S. 785—832 mit 7 Steintaf., 8 Bl. Erklärungen und eingedr. Holzschn.) Leipzig, C. F. Winter. geh. à n. 1/2 ℛ. (I—III. 25. n. 20 ℛ 24 *sgr.*)

Bursy, Hugo, über den Einfluss einiger Salze auf die Krystallisation des Blutes. Inaugur.-Dissert. gr. 8. (68 S.) Dorpat, Glässer's Verl.) geh. baar n. 12 *sgr.*

Christern, Wilh., systematischer Grundriss der Naturwissenschaft. 2. Abth. Die organische Natur. br. 8. (IV u. 228 S.) Altona, Verlagsbüreau. geh. à 3/4 ℛ.

Dietrich, Dr. Dav., Deutschlands kryptogam. Gewächse in Abbild. 2. Aufl. 1. Bd. gr. 4. 4—8. Heft. (50 col. Kupftaf.) Jena, Suckow. à n. 18 *sgr.*

Ebbinghaus, Dr. Jul., die Pilze u. Schwämme Deutschlands. 7te u. 8. (Schluss-) Lief. gr. 4. (8 Kupftaf.) Leipzig, Baensch's Verl. à 1/2 ℛ.

Fischer, Prof. Dr. L., Taschenbuch der Flora von Bern. System. Uebersicht der in der Gegend von Bern wildwachs. u. allgem. cultivirten Phanerogamen u. Gefässkryptogamen. 2. Aufl. mit 1 Karte. 8. (XXVIII u. 243 S.) Bern, Huber & Comp. geh. n. 1 1/3 ℛ.

— Verzeichniss der Phanerogamen u. Gefässkryptogamen des Berner Oberlandes und der Umgebungen von Thun. 8. (128 S.) Bern 1862, Dolp. geh. n. 12 *sgr.*

Flora von Deutschland. Herausg. v. Dir. Prof. Dr. F. L. v. Schlechtendal, Prof. Dr. L. E. Langethal u. Dr. E. Schenk. XIX. Bd. 9. u. 10. Lief. Mit 20 col. Kupftaf. 8. (40 S.) Jena, Mauke. geh. à n. 1/3 ℛ.

— dieselbe. 3. Aufl. XVII. Bd. 13—16. Lief. Mit 32 col. Kpftf. 8. (72 S.) Ebd. geh. à n. 1/3 ℛ.

— dieselbe. 4. Aufl. XIII. Bd. 5—8. Heft. Mit 32 col. Kpftf. 8. (64 S.) Ebd. geh. à n. 1/3 ℛ.

Garke, Dr. Aug., Flora von Nord- u. Mitteldeutschland. 6. verb. Aufl. 8. (VIII u. 516 S.) Berlin, Wiegandt u. Hempel. geh. n. 1 ℛ.

Digitized by Google

Gerding, Dr. Th., Taschenlexikon der Chemie und der damit verbundenen Operationen. 4. Lief. br. 8. (S. 337—448.) Leipzig, Baumgärtner. geh. à $^1/_2$ ℛ.

Glasl, Prof. Carl, Excursionsbuch od. Anleitung, alle Körper der drei Naturreiche zu sammeln, zuzubereiten, in Sammlungen aufzustellen u. zu erhalten. gr. 8. (VIII u. 142 S. mit eingedr. Holzschn.) Wien, Braumüller. geh. n. $^2/_3$ ℛ.

Hagen, Dr. Rich., die seit 1830 in die Therapie eingeführten Arzneistoffe und deren Bereitungsweisen. Auf Grundlage d. gekr. Preisschrift des Dr. V. Guibert. 11. Lieferung. Lex.-8. (XIX. S. 785—860.) Leipzig, Kollmann. geh. n. $^1/_3$ ℛ. (compl. Subscript.-Preis n. $5^1/_3$ ℛ; Ladenpr. n. 6 ℛ.

Hager, Dr. Herm., Commentar zu der 7. Ausg. der Pharmacopoea borussica, mit besond. Berücksichtig. der neuesten Pharmakopöen des Königr. Hannover u. des Kurfürstenth. Hessen. 2. Heft. gr. 8. (S. 113—224 mit eingedr. Holzschn.) Lissa, Günther's Verlag. à $^1/_2$ ℛ.

Handwörterbuch der reinen u. angewandten Chemie. Bearb. in Verbindung mit mehr. Gelehrten u. red. von Dr. H. v. Fehling und Dr. H. Kolbe, Proff. Mit zahlr. in den Text gedr. Holzschn. 8. Bd. 5. u. 6. Lief. (In der Reihe die 51. u. 52. Lief.) gr. 8. (S. 465—768.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. à Lief. n. $^2/_3$ ℛ.

Hedwigia. Ein Notizblatt für kryptogamische Studien. Redact.: L. Rabenhorst. No. 8—11. gr. 8. (S. 41—76.) Dresden 1860—62, am Ende. baar à n. $^1/_3$ ℛ.

— dasselbe. No. 12. gr. 8. (S. 77—92.) Dresden, Burdach. $^1/_4$ ℛ.

Hirsch, B., vergleichende Uebersicht zwischen der 6. u. 7. Ausg. der Preuss. Pharmakopöe. Lex.-8. (VIII u. 223 S.) Berlin, Decker. geh. $1^1/_4$ ℛ.

Horaninow, Prof. Paul, Prodromus monographiae Scitaminearum additis nonnullis de Phytographia de Monocotyleis et Orchideis. Cum tabul. IV. lith. gr. Fol. (45 S.) Petropoli 1862. Leipzig, Voss. geh. à n. 3 ℛ.

Hullmann, Lehr. Carl, das Grundgesetz der Materie. Ein Beitrag zur Erweiterung der rationellen Physik. 8. (IV u. 91 S. mit eingedr. Holzschn.) Oldenburg, Stalling's Verl. geh. n. $^1/_3$ ℛ.

Jacobsen, Dr. Emil, chemisch-technisches Repertorium. Jahrg. 1862. 2. Halbjahr. gr. 8. (XII u. 112 S.) Berlin, Gärtner. geh. n. $^1/_2$ ℛ. (compl. 27 *sgr.*)

Irmisch, Thilo, Beiträge zur vergleich. Morphologie der Pflanzen. 2.—4. Abth. mit 10 lith. Taf. Abbild. Imp.-4. (137 S.) Halle 1856—63, Schmidt's Verl. geh. n. $5^1/_4$ ℛ.

Kabsch, W., über die Löslichkeit des Stärkemehls und sein Verhalten zum polarisirten Lichte. gr. 8. (71 S.) Zürich 1862. geh. 18 *sgr.*

Karolyi, Ludw. v., die Verbrennungsproducte der Schiessbaumwolle u. des Schiesspulvers, erzeugt unter Umständen, welche analog jenen der Praxis sind. Mit 1 lith. Taf. Lex.-8. (18 S.) Wien, Gerold's Sohn. geh. n. 6 *sgr.*

Kekulé, Prof. Dr. Aug., Lehrbuch der organ. Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 2. Bd. 1. Lief. Lex.-8. (IV u. 240 S.) Erlangen, Enke's Verl. geh. n. $1^1/_2$ ℛ. (I—II. 1. n. 6 ℛ.)

Digitized by Google

Kenngott, Prof. Dr. A., über die Meteoriten od. die meteorischen Stein- oder Eisenmassen. Ein Vortrag. Lex.-8. (26 S.) Leipzig, Engelmann. geh. 6 *sgr.*

Kerner, A., das Pflanzenleben der Donauländer. gr. 8. (XIII u. 368 S.) Innsbruck, Wagner. geh. n. 2 ₰.

Kolbenheyer, Carl, Vorarbeiten zu einer Flora von Teschen u. Bielitz. gr. 8. (36 S.) Wien 1862. (Teschen, Prochaska.) geh. n. n. 7 *sgr.*

Kützing, Prof. Dr. Frdr. Traug., Tabulae phycologicae od. Abbild. der Tange. 13. Bd. 1—5. Lief. (od. 121—125. Lief. des ganz. Werkes.) gr. 8. (50 Steintaf. mit 16 S. Text.) Nordhausen, Förstemann's Verl. In Mappe à Lief. baar 1 ₰; col. à n. 2 ₰.

Leonhardt, Prof. Dr. Gust., Grundzüge der Geognosie und Geologie. 2. verm. Aufl. Mit 130 eingedr. Holzschn. gr. 8. (XII u. 478 S.) Leipzig, C. F. Winter. geh. n. 2 ₰.

Maly, Dr. Jos. Carl, systematische Beschreibung der in Oesterreich wildwachs. u. cultiv. Medicinalpflanzen. gr. 8. (XIII u. 190 S.) Wien, Braumüller. geh. n. 24 *sgr.*

Mulder, Prof. Dr. G. J., die Chemie der Ackerkrume. Nach der holländ. Orig.-Ausg. deutsch bearb. von Dr. Joh. Müller. 15. (Schluss-) Heft. Lex.-8. (3. Bd. S. 289—394.) Berlin, akad. Buchhandl. à n. $^1/_2$ ₰.

Müller, Hofr. Prof. Dr. Joh., Lehrbuch der Physik u. Meteorologie. Theilweise nach Pouillet's Lehrbuch der Physik selbstständig bearb. 6. Aufl. 1. Bd. 6—10. Lief. gr. 8. (XXI. S. 513—934. Schluss.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. à n. $^1/_2$ ₰.

Müller, Walther Otto, Flora der Reussischen Länder und deren nächster Umgebungen. (Phanerogamen.) 8. (XV u. 264 S.) Gera, Kanitz. geh. n. $^2/_3$ ₰.

Nägeli, Prof. Carl, Beiträge zur wissenschaftlichen Botanik. 3. Heft. Mit 11 lith. Taf. Lex.-8. (IV u. 198 S.) Leipzig, Engelmann. n. $3^2/_3$ ₰. (1—3. n. 9 ₰.)

Notizen aus dem Gebiete der praktischen Pharmacie und deren Hülfswissenschaften. Herausg. v. H. Kühtze. Jahrg. 1863. 12 Nummern. (B.) gr. 12. Crefeld, Schüller. n. $1^1/_2$ ₰.

Peters, Dir. Prof. Wilh. C. H., Prof. Jul. Vict. Carus und Doc. C. E. Ad. Gerstäcker, Handbuch der Zoologie. 2. Bd. Lex.-8. Leipzig, Engelmann. geh. n. $3^1/_2$ ₰.

Rammelsberg, Prof. Dr. C. F., Leitfaden für die quantitative chemische Analyse, besond. der Mineralien u. Hüttenproducte, durch Beispiele erläut. 2. verm. Aufl. gr. 8. (VII u. 323 S.) Berlin, Lüderitz's Verl. geh. 2 ₰.

Redslob, Dr. Jul., die Moose u. Flechten Deutschlands. 7. u. 8. (Schluss-) Lief. hoch 4. (8 Kupftaf. u. Text S. 73—96.) Leipzig, Baensch's Verl. à $^1/_2$ ₰.

Reichenbach, Hofr. Dir. Dr. H. G. L. u. Prof. Dr. Gust. Reichenbach, Deutschlands Flora mit höchst naturgetr. Abbild. No. 250—253. gr. 4. (40 Kupftaf. u. 16 S. Text in Lex.-8.) Leipzig, Abel. à n. $^5/_6$ ₰; col. à n. $1^1/_2$ ₰.

— — dasselbe. Wohlf. Ausg.; halbcol. I. Ser. Heft 182—185. Lex. 8. (40 Kupftaf. u. 16 S. Text.) Ebd. à n. 16 *sgr.*

— — Iconographia botanica. Icones florae germanicae et helveticae simul terrarum adjacentium ergo mediae Europae. Tom. XXI. Dec. 1—4. gr. 4. (40 Kpftaf. mit 16 S. Text.) Ebd. à. n. $^5/_6$ ₰; col. à n. $1^1/_2$ ₰.

Digitized by Google

Reuss, Prof. Dr. Aug. Em., die Foraminiferen-Familie der Lapinideen. Monographisch dargestellt. Mit 7 lith. Taf. Lex.-8. (36 S.) Wien, Gerold's Sohn. geh. n. $^2/_3$ ℛ.

Rivot, Prof. L. F., Handbuch der analytischen Mineralchemie. Ins Deutsche übertr. u. mit Anmerk. versehen v. Ad. Remelé. (In 4 Bdn.) 1. Bd. 1. Lief. Mit 1 Fig.-Taf. Lex.-8. (XVI u. 320 S.) Leipzig, Gieseke u. Devrient. geh. n. 2 ℛ.

Schildknecht, Lehr. J., Führer durch die Flora von Freiburg. Mit einem Vorwort v. Prof. Dr. A. de Bary. 8. (XVI u. 206 S.) Freiburg im Br., Wagner. geh. n. 24 *sgr.*

Sendner, Dr. H., die Normaldosen der Arzneimittel nach Unzen- und Grammen-Gewicht. gr. 16. (VII u. 230 S.) Lissa, Günther's Verl. geh. $^1/_2$ ℛ.

Stöckhardt, Hofr. Prof. Dr. Jul. Ad., die Schule der Chemie od. erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. 13. verb. Aufl. Mit 268 in den Text gedr. Holzschnitten u. 1 Farbentaf. 8. (XIV u. 715 S.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. n. 2 ℛ.

Walpers, Dr. Guil. Gerh., Annales botanices systematicae. Tom. VI. Auctore Dr. Car. Müller. Fasc. 4. gr. 8. (S. 481—640.) Leipzig, Abel. geh. n. 1 ℛ 6 *sgr.*

Werther, Prof. Dr. G., die unorganische Chemie, ein Grundriss für seine Vorlesungen. 2. umgearb. Aufl. gr. 8. (XX u. 499 S. mit eingedr. Holzschn.) Berlin, G. Reimer. geh. $2^1/_3$ ℛ.

Wiener, Dr. J., Compendium der Chemie für Mediciner u. Pharmaceuten, vorzüglich zur Repetition für die strengen Prüfungen. gr. 8. (XVI u. 164 S.) Wien, Braumüller. geh. n. 1 ℛ.

Wigand, Dir. Prof. Dr. J. W. Alb., Lehrbuch der Pharmakognosie. Mit 141 eingedr. Holzschn. gr. 8. (X u. 310 S.) Berlin, A. Hirschwald. geh. n. $1^2/_3$ ℛ.

Wüllner, Dir. Dr. Ad., Lehrbuch der Experimentalphysik, mit theilweiser Benutzung von Jomin's Cours de physique de l'école polytechnique. 1. Bd. 2. Abth. Optik. Lex.-8. (XIV. S. 600—1069 mit eingedr. Holzschn. u. 2 Chromolith.) Leipzig, Teubner. geh. n. 2 ℛ 12 *sgr.* (1. Bd. compl. n. 4 ℛ 28 *sgr.*)

Zeitschrift für analyt. Chemie. Herausg. v. Geh. Hofr. Prof. Dr. C. Remig. Fresenius. 2. Jahrg. 1863. 4. Heft. gr. 8. (1. Heft 115 S. mit eingedr. Holzschn.) Wiesbaden, Kreidel's Verlag. n. 3 ℛ.

Mr.

Berichtigung.

Auf S. 170 des Augustheftes muss es statt Bebeerin heissen Berberin, und zwar Zeile 1—13—14 und 25 von oben.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

XIII. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
1863.

Digitized by Google

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXVI. Band.
Der ganzen Folge CLXVI. Band.

Unter Mitwirkung der Herren
Berg, Dümmer, Erlenmeyer, Feldhaus, Geiseler, Geuther, Harms, Hoyermann, Kemper, Kraut, Landerer, Löhr, Meurer, Rammelsberg, Schlienkamp, Stein, Wanklyn

herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

Walz'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.
1863.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie. Seite

Analysen von Fluss- und Quellwässern Thüringens: mitgetheilt von Prof. Dr. H. Ludwig in Jena (Fortsetzung) 1

Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Diäthylamin; von A. Geuther, Professor in Jena... 14

Ueber das Verhalten des Kobaltsesquioxyds zu neutralem schwefligsauren Ammoniak, Kali und Natron; von Demselben.... 18

Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover; von Karl Kraut..... 24

Ueber Bittermandelwasser; von Sigismund Feldhaus..... 41

Weitere Notizen über das Melin und seine Umwandlung in Meletin; von W. Stein..... 54

Notiz über das natürliche Vorkommen des Paracarthamins.... 68

II. Monatsbericht.

Unterschied von Portland-Cement und gewöhnlichem hydraulischen Kalk S. 69. — Verkieselung der Cemente 69. — Einkitten der Porcellanschalen 70. — Kitt für Serpentingefässe 70. — Weisse Glasur für Ofenkacheln 71. — Amalgamiren galvanischer Zinkelemente 71. — Metalle mit Aluminium oder dessen Legirungen zu überziehen 72. — Chemische Hülfsmittel bei Bohrungen in Stahl 73. — Ueber den indischen Gussstahl (Wootz) 73. — Kobaltgelb 74. — Verfahren, Kupfer auf nassem Wege aus Erzen auszuziehen 74. — Darstellung des grünen Zinnobers 74. — Anwendung neutraler schwefligsaurer Salze bei der Zuckerfabrikation 75. — Anwendung der schwefligen Säure bei der Zuckerfabrikation 76. — Methode zur Klärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten und Säfte und zur Wiederbelebung der in der Zuckerfabrikation benutzten Thierkohle 76. — Die Hoff'schen Malzpräparate 77. — Chemisches Verfahren, Getreidekörner zu enthülsen 78. — Ueber den umgeschlagenen Wein 78. — Gallussäure im Bündner Rothweine; Löslichkeit des Traubenfarbstoffs 79. — Darstellung eines haltbaren Lackmus

Digitized by Google

Seite

Präparates 80. — Chlorgehalt des schwedischen Filtrirpapiers 81. — Ueber Bereitung des Wachspapiers 81. — Mittel zur Unterscheidung von Copal und Bernstein 81. — Bleichen des Schellacks 82. — Dammarharzbaum 82. — Siccatif zum Zinkanstrich 83. — Firniss für Eisen- und Stahlwaaren gegen Rost 83. — Ueber die Zufälle, welche bei Anwendung von Mennigkitt in Bleichereien etc. statt finden können 84. — Anstrich hölzerner Fussböden mit Leinölfirniss 84. — Nachweisung von Mohnöl und andern trocknenden Oelen in Mandelöl oder Olivenöl 86. — Verfahren, um Bienenwachs von Pflanzenwachs zu unterscheiden 86. — Einige Anwendungen des Paraffins 87. — Wiedergewinnung der Alkalien und Säuren, welche in Mineralölfabriken zum Reinigen der Oele benutzt worden sind 88. — Baumwollensamenöl 89. — Chinesische Mottentinctur 91. — Chemische Untersuchung der Lopezwurzel 91. — Chemische Untersuchung der Rinde von Atherosperma moschatum 92. — Saft der Frucht des Solanum Lycopersicum 92. — Chemische Untersuchung der Rinde von Cedrela febrifuga 93. — Ueber die Gährung 94. — Ueber die Natur der Gase 95. — Ueber die Vorkeime der Charen 96.

Zweites Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Untersuchungen über die einbasischen Säuren; von A. Geuther, Professor in Jena 97
Ueber Hexylverbindungen; von Erlenmeyer u. Wanklyn... 111
Milchprüfung 125
Ueber ein einfaches Verfahren, die Kuhmilch auf ihren Handelswerth zu prüfen; von G. Hoyermann, Apotheker in Hoheneggelsen 127
Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Essigsäure beim Verdünnen mit Wasser; von H. Drümmer, Stud. pharm. in Berlin 131
Thallium als Begleiter von Cäsium und Rubidium in Mineralwässern 138
Ueber das Marrubiin; von Ed. Harms in Stollhamm im Oldenburgischen 141
Seemuschel-Dünger der Granatguano-Fabrik in Varel; von Demselben 143

Digitized by Google

Seite
Analyse der Asche von Artemisia maritima L.; von Demselben 144
Aufbewahrung des Chloroforms 145
Ueber die Farben der Banknoten 145

II. Monatsbericht.

Untersuchungen über den Luftgehalt der Wässer und Beobachtungen über die Bedeutung der Kohlensäure, des Stickstoffs und Sauerstoffs in den süssen trinkbaren Wässern. Physikalische und chemische Eigenschaften derselben S. 148. — Ueber die trinkbaren Wässer 163. — Ueber die organischen Bestandtheile des Brunnenwassers 165. — Ueber die gegen Kesselstein anwendbaren Mittel 166. — Mittel zur Verhütung des Kesselsteinabsatzes 168. — Pouillet's Pulver zur schnellen Bereitung von Schwefelwasser zum Getränk 168. — Chemische Untersuchung der neuen Natronquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau 169. — Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Wildungen 171. — Soolquelle zu Egestorffshall 176. — Die Stahlquelle in Doberan 176. — Chemische Untersuchung des Mineralwassers St. Achaz bei Wasserburg am Inn 177. — Das Mineralwasser von Czigelka in Ungarn 178. — Verhalten der schwefligen Säure 178. — Mittel, künstliche Färbungen des Johannisbeersyrups zu erkennen, und die Natur des unter diesem Namen verkauften Productes 178. — Fortpflanzung der Infusionsthierchen 182.

III. Literatur und Kritik 184

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die dem Rose'schen Verfahren bei Nachweisung von Blutspuren vindicirte Bedeutung; von Dr. R. Kemper zu Bissendorf bei Osnabrück 193
Ueber Salicin im Harne; von Dr. X. Landerer 197
Vorkommen von Saligenin im Biere; von Dr. H. Ludwig ... 198
Verunreinigungen des metallischen Wismuths; von Dr. X. Landerer 199
Ueber Phosphoroxyd; von Demselben 200

Digitized by Google

Seite

Ueber die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen; von Rammelsberg 201

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Stammpflanze des Euphorbium 211
Botanische Aphorismen von Dr. L. 214

III. Monatsbericht.

Chemische Analyse der Heilquelle und der Amazonenquelle des Kaiserbades zu Ofen in Ungarn S. 228. — Was Chemikern begegnen kann 233. — Verfahren zur Bereitung des wässerigen Ammoniaks 233. — Zersetzung des Salmiaks beim Erhitzen 235. — Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak 236. — Vorkommen von Salpetersäure im Braunstein 236. — Gewinnung von Salpetersäure 238. — Erzeugung von Chlor 238. — Bleichen der Wäsche mit Chlorkalk 239. — Maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu technischen Zwecken 239. — Darstellung des Phosphorsulfochlorids 240. — Quantitative Analyse eines gemengten Kali- und Ammoniakalauns 240. — Kalium- und Natriumhyperoxyd 241. — Zur Kenntniss der Stassfurter Abraumsalze 244. — Ueber die Fabrikation der kaustischen Soda 247. — Bereitung reiner kaustischer Soda im Grossen 248. — Ueber die chemischen Processe bei der Sodabereitung 248. — Zersetzungsweise des Steinsalzes 249. — Schnell ausführbare Bestimmung der löslichen Schwefelmetalle in der rohen Soda 250. — Schnelle Bestimmung der in roher Soda eingeschlossenen löslichen Sulfüre 250. — Chemische Constitution der ägyptischen Natronseen 251. — Thallium 253. — Verbindungen des Thallions mit organischen Säuren 256. — Thallium im Tellur 258. — Vorkommen von Rubidium in gewissen Pflanzen 259. — Bildung des Nilschlammes 260. — Kieselsäure 262. — Meteorit von Alessandria 263. — Physiologische Wirkung der Thalliumsalze 263.

IV. Literatur und Kritik 264
Bibliographischer Anzeiger 276
Berichtigung 280
General-Rechnung des Apotheker-Vereins in Norddeutschland 281
Register über Band 113, 114, 115 und 116 der zweiten Reihe des Archivs. 297

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXVI. Bandes erstes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Analysen von Fluss- und Quellwässern Thüringens;

mitgetheilt von

Prof. Dr. H. Ludwig in Jena.

(Fortsetzung und Schluss aus Bd. CLXV. Hft. 3. pag. 213.)

6. Analyse zweier Quellwässer vom Frauenberge bei Sondershausen.

Auf Veranlassung des Herrn Geheimen Medicinalrath Dr. von Bloedau und des Herrn Rath Hirschberg in Sondershausen wurden diese Wässer von mir einer Analyse unterworfen. Der letztere theilte mir über diese Quellen Folgendes mit: „Am nördlichen Abhange des Frauenbergs, am Fusse eines dort befindlichen Bergsturzes, entspringt aus einem aus Muschelkalk und Gyps hauptsächlich bestehenden Untergrunde eine von Saalweiden und halbmannshohem *Equisetum* umgebene Quelle, deren Gehalt kürzlich (der Brief ist vom 4. December 1855) von Herrn Hof-Apotheker Richardt hier, meinem Geschäftsnachfolger, analysirt, wie folgt ermittelt wurde. Nach Herrn Richardt enthält 1 Pfund des Quellwassers vom Frauenberge:

Kieselerde	8,430	Gran
Schwefelsauren Kalk	3,175	„
Chlorcalcium	1,007	„
Kieselsaures Kali	1,082	„
Kohlensauren Kalk	2,341	„
	16,035	Gran

Herr von Bloedau, über den grossen Kieselerdegehalt ebenso erstaunt als erfreut, wünscht nun dieses Wasser,

Digitized by Google

welches als Heilmittel bei Knochenscrophulose vortrefflich wirken würde, auch von Ihnen analysirt zu sehen.“ Was ich denn auch gern zusagte.

Herr Geh. Medicinalrath Dr. von Bloedau hatte unterm 14. Juni 1856 die Güte, mir Nachstehendes über die Quellen des Frauenbergs mitzutheilen: „Sie haben sich bereit erklärt die Analyse eines Quells zu übernehmen, dessen Gehalt noch zweifelhaft, dessen Werth, im Falle jener wirklich begründet wird, erst festgestellt werden müsste.

Bekanntlich ist die Kieselerde, obgleich kleinere Mengen in verschiedenen Mineralwässern, am stärksten wohl in den Töplitzer Thermen aufgeführt wurden, von der medicinischen Welt hinsichtlich ihrer pharmakodynamischen Seite wenig berücksichtigt worden. Sie ging gewissermassen unter als Corrigens, war aber bisher nicht als Constituens der Haupttheil eines Quells. In unserer Quelle scheint nach Richardts Analyse, die Silicea der vorherrschende Bestandtheil des Wassers zu sein. Apotheker Herr Richardt hat im vorigen Jahre das Wasser zur Analyse einem Sumpfe entnommen (in welchem das *Equisetum* üppig und prächtig in die Höhe schoss), weil damals der lebende Quell noch nicht aufgefunden war. Es ist deshalb schon wahrscheinlich, dass die damalige Analyse von der jetzigen abweichen werde.

Gegenwärtig ist die Quelle aufgesucht worden, welche den Sumpf versorgt, und entspringt dieselbe ungefähr 10 Fuss über dem Sumpfe. Dieses Wasser hatte bei einer atmosphärischen Temperatur von 22° Réaumur Nachmittags 4 Uhr eine Temperatur von 8°,75 Réaumur. Herr Hirschberg und ich füllten von diesem Wasser 10 Flaschen unvermischt und zwei Flaschen vermischten wir nach Vorschrift mit Baryt und *Liq. ammon. caust.* und verkorkten auf der Stelle die Flaschen. (Diese 12 Flaschen des Wassers dienten mir zur Analyse. Ludwig). Die Quelle entquillt einem grauweissen Boden.

Digitized by Google

Eine zweite Quelle, reichhaltiger und mächtiger, entspringt 50 Fuss höher, so stark, dass sie plätschernd den Berg hinabrieselt. Diese hatte bei 22° Réaumur atmosphärischer Temperatur nur 5°,75 Réaumur und kömmt aus Kalkgerölle. In ihrer Nähe wächst kein *Equisetum*. Von diesem Quellwasser erhalten Sie nur 2 Flaschen, um eben nur den Kieselerdegehalt zu bestimmen. Nachträglich füge ich noch hinzu, dass beide Quellen zum Vorschein gekommen sind, seitdem eine mächtige Steinwand der nördlichen Abdachung des Frauenbergs einige Obstberge verschüttet und ihre Bäume begraben hat. Der Felsspalt, nicht weit entfernt vom Gipfel des Berges, existirte vor dem Einsturze schon längst. Die eigenthümliche Gestaltung des schiefrigen Kalksteins, seine Brüchigkeit und Spaltbarkeit machte das Ablösen des wohl 250 Fuss breiten Felsenrisses auf dieser Stelle leicht. Die Quellen liegen in der Mitte des Bergbauches, also in einer nicht unbeträchtlichen Höhe."

In einer späteren Zuschrift (vom 10. Juli 1856), nachdem ich Herrn von Bloedau das Resultat meiner Analyse mitgetheilt, bemerkt derselbe: „Die obere Quelle scheint mehr Kohlensäure zu entwickeln als die untere." Im Thal unter dem Frauenberge finden sich milde Salzquellen, welche benutzt werden, um ganz hübsche Resultate an den Trinkern hervorzubringen.

Analyse der unteren Quelle.

Das Wasser war farblos, klar, perlte beim Ausgiessen wenig, schmeckte fade, etwas hart. Ein hineingehängtes Lackmuspapier wurde auch nach längerer Zeit nicht geröthet. Zu 700 CC. Wasser wurden 20 Tropfen Aetzammoniakflüssigkeit gesetzt. Nach 5 Minuten Ruhe trübte sich innerhalb der verschlossenen Flaschen das Wasser sehr stark (Anwesenheit doppelt-kohlensaurer Erdalkalien).

Kohlensäurebestimmung: 678 Grm. Wasser, an Ort und Stelle mit einem Gemisch von Chlorbaryum und Aetzammoniak gefällt, so dass überschüssiges Chlorbaryum

Digitized by Google

vorhanden blieb, lieferten 0,775 Grm. lufttrocknen Barytniederschlag;

728 Grm. Wasser, in gleicher Weise behandelt, gaben 0,965 Grm. lufttrocknen Niederschlag.

Also 1406 Grm. Wasser 1,740 Grm. lufttrocknen Niederschlag.

Der an den Wänden beider Flaschen festsitzen gebliebene Niederschlag wurde mit Salzsäure losgelöst; seine Analyse folgt später. Von jenen 1,740 Grm. lufttrocknen Barytniederschlag wurden 1,365 Grm. im Platintiegel schwach geglüht und hinterliessen 1,308 Grm. Glührückstand (wasserfrei), hauptsächlich aus kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Kalk bestehend. Derselbe wurde mit Salzsäure gelöst, dann mit hinreichender Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, die Mischung eingedunstet und der Rückstand geglüht. Es blieb im Rückstande von $BaO, SO^3 + CaO, SO^3$ an Gewicht 1,555 Grm. Differenz zwischen schwefelsauren Salzen und kohlensauren Salzen = 1,555 — 1,308 = 0,247 Grm.

Da nun $SO^3 - CO^2 = 40 - 22 = 18$, so hat man die Proportion $(SO^3 - CO^2) : CO^2 = 0{,}247 : x$ oder $18 : 22 = 0{,}247 : x$, woraus $x = \frac{22 . 0{,}247}{18} = 0{,}3019$ Grm. CO^2 in den angewendeten 1,308 Grm. geglühten Niederschlag von kohlensaurem Baryt etc., welcher aus 1,365 Grm. lufttrocknem Niederschlag erhalten wurde. Auf 1,740 Grm. lufttrocknen Niederschlag kommen also 0,3848 Grm. Kohlensäure $1{,}365 : 0{,}3019 = 1{,}740 : x$; $x = \frac{0{,}3019 . 1{,}740}{1{,}365} = 0{,}3848$. Der mit Gyps vermengte schwefelsaure Baryt (1,555 Grm.) wurde durch Behandlung mit Kochsalz-haltigem Wasser vom Gyps befreit und lieferte 1,393 Grm. reinen BaO, SO^3, die den obigen 0,3019 Grm. Kohlensäure entsprechen.

Die salzsaure Lösung des an den Wänden der beiden Flaschen hängen gebliebenen Barytniederschlags gab nun

Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure gefällt 0,172 Grm. geglühten BaO,SO^3.

Aus der Proportion 1,393 : 0,3019 = 0,172 : x folgt $x = \frac{0{,}3019 \cdot 0{,}172}{1{,}393} = 0{,}0373$ Grm. Kohlensäure. Diese zu der übrigen addirt giebt 0,3848 + 0,0373 = 0,4221 Grm. Kohlensäure in 1406 Grm. Wasser, mithin in 1000 Grm. Wasser 0,3002 Grm. Kohlensäure.

Kieselerdebestimmung, gleichzeitige Prüfung auf organische Substanzen und Bestimmung der Gesammfmenge der gelösten Salze etc.

a) 741 Grm. Wasser wurden abgedampft, dann die concentrirte Flüssigkeit in 2 Theile getheilt. Der eine Theil völlig bis zur Trockne verdampft, liess einen Rückstand, der sich bei stärkerem Erhitzen schwärzte (Verkohlung der vorhandenen organischen Substanzen). Der zweite Theil des concentrirten Wassers schied bei weiterem Abdunsten viel kohlensaure Salze ab, wie sich beim Uebergiessen derselben mit Salzsäure an dem starken Aufbrausen ergab. Die dabei entwickelte Kohlensäure roch bituminös. Beide Abdampfrückstände vermengt, mit Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt, stehen gelassen, setzten einzelne graue leichte Flöckchen ab, die man für mit angekohlter organischer Substanz verunreinigte Kieselerde halten konnte. Im Platintiegel geglüht, brannten die gesammelten Flöckchen sich weiss. Dieser Glührückstand, mit Natronlauge gekocht, löste sich nur zum grösseren Theil auf. Die filtrirte Lösung gab mit Salmiak versetzt nach einigem Stehen Kieselerdeflöckchen.

b) 725 Grm. Wasser wurden völlig vor Staub geschützt eingedampft; sie lieferten 0,195 Grm. schwachgelblich gefärbte Trockensubstanz = 0,269 Promille.

728 Grm. Wasser in gleicher Weise eingedampft gaben 0,225 Grm. Trockenrückstand = 0,309 Promille.

Digitized by Google

Also im Mittel beider Versuche $\frac{0{,}269 + 0{,}309}{2}$ = 0,289 Promille Trockensubstanz.

Die gewonnenen 0,195 + 0,225 = 0,420 Grm. Trockenrückstand aus 725 + 728 = 1453 Grm. Wasser wurden mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne abgedampft. Auch hier entwickelte sich wieder eine Kohlensäure von bituminösem Geruch beim Lösen des Trockenrückstandes in Salzsäure; gleichzeitig beobachtete man die Abscheidung weniger grauer Flöckchen von Thon und organischer Substanz.

Die gelblich gefärbte Lösung (die Farbe rührte von dem Eisengehalt der im Wasser höchst fein suspendirten, durch Abzetzenlassen nicht trennbaren Thontheilchen her) wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure erwärmt, mit Wasser verdünnt und absetzen gelassen. Es hatte sich eine ansehnliche Schicht von Thon- und Kieselerdeflocken abgelagert. Gesammelt und geglüht betrug die Menge beider zusammen 0,015 Grm. Bis auf einen kaum wägbaren Thonrückstand löste sich dieser Glührückstand in kochendem wässerigen kohlensauren Natron. Der ungelöste thonige Theil war gelblichgrau und liess Eisenoxydgehalt erkennen.

$1453 : 0{,}015 = 1000 : x$; $x = \frac{0{,}015 \cdot 1000}{1453}$ 0,0103 Promille.

Kieselerde, mit Einschluss einer unwägbaren Menge eisenoxydhaltigen Thons.

Phosphorsäurebestimmung. Die von der Kieselerde und der Spur eisenoxydhaltigen Thons abfiltrirte salpeter- und salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht. Sie färbte sich dabei gelblich, und gab nach 24stündigem Stehen im bedeckten Glascylinder einen gelblichen, ins Bräunliche ziehenden Niederschlag, der getrocknet 0,013 Grm. betrug. Mit Salpetersäure übergossen, löste er sich leicht darin auf. Die Lösung wurde in 2 Theile getheilt: der eine Theil,

Digitized by Google

mit molybdänsaurem Ammoniak geprüft, gab beim Umrühren sogleich den charakteristischen Niederschlag des phosphorsäurehaltigen Molybdänsäure-Ammoniaks von schön gelber Färbung; der andere Theil mit Schwefelammonium alkalisch gemacht, färbte sich durch Grün ins Schwärzliche. Auf dem Filter blieb ein grauschwarzer Rückstand, der in Salzsäure gelöst und mit Kaliumeisencyanid geprüft, die Reaction auf Eisen gab. Das Filtrat trübte sich mit salmiakhaltiger Bittersalzlösung. Also Phosphorsäure und Eisenoxyd waren nachgewiesen. Dass dieser Niederschlag auch Kalk enthalten musste, liegt klar vor, da viel Kalk in der Lösung war, woraus er erhalten wurde. Die Proportion
1453 : 0,013 = 1000 : x giebt = 0,0089 Promille Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk und wohl auch etwas phosphorsaure Talkerde. Es wurde wegen der kleinen Mengen des Gemisches von einer weiteren Trennung abgesehen.

Später, bei Ermittelung der Alkalien (aus 1000 Grm. Wasser) wird noch ein Versuch erwähnt werden, welcher abermals die Gegenwart der Phosphorsäure in dem Wasser darthut.

Eine dritte directe Probe mit 741 Grm. Wasser in der Weise angestellt, dass dasselbe mit Ammoniak alkalisch gemacht und längere Zeit stehen gelassen wurde, zeigte in dem entstandenen nicht unbedeutenden Niederschlage von kohlensaurem Kalk bei der Probe mit salpetersaurem Silberoxyd keine Phosphorsäure-Reaction.

Auch eine directe Fällung der Phosphorsäure aus dem mit Essigsäure angesäuerten Wasser durch Bleizuckerlösung gab ein ungenügendes Resultat.

Schwefelsäurebestimmung: 700 Grm. Wasser wurden mit Chlorbaryum vermischt selbst nach einigen Minuten noch nicht getrübt. Erst nachdem es mit Salzsäure angesäuert und einige Zeit ruhig stehen gelassen worden war, trübte sich die Flüssigkeit und schied etwas BaO, SO^3 ab, dessen Menge 0,012 Grm. betrug. In die-

Digitized by Google

sem Gewicht ist die kleine Menge fein suspendirter Thon mit inbegriffen, der auch durch Filtration nicht von dem Wasser zu trennen ist, sondern sich erst den Niederschlägen anhängt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt war gelblichgrau gefärbt. Berechnet man dennoch die Schwefelsäure, so beträgt sie in 0,0172 BaO, SO^3 aus 1000 Th. Wasser 0,0059 Promille SO^3 als höchster Gehalt. (Das Frauenberger Quellwasser trifft sonach das Gypslager jenes Berges nicht.)

Salpetersäure ist nicht vorhanden.

Chlorbestimmung: 680 Grm. Wasser wurden durch salpetersaures Silberoxyd nur sehr schwach getrübt; die Trübung verschwand nicht auf Ansäuerung mit Salpetersäure. Gesammelt und getrocknet betrug der etwas geröthete Niederschlag 0,010 Grm. AgCl, entsprechend 0,0025 Grm. Chlor oder in 1000 Grm. Wasser 0,0036 Grm. Chlor. Auch muss dieser Gehalt, wegen des den AgCl beigemengten Thonspuren etwas zu hoch ausgefallen sein.

Bestimmung der Alkalien: 1000 Grm. Wasser wurden eingedampft. Sie hinterliessen 0,245 Grm. gelblichgrauen pulverigen unschmelzbaren Rückstand. Dieser wurde mit wenig kaltem Wasser ausgelaugt und der hellgelbgefärbte wässerige Auszug im Platintiegel eingedampft. Er blieb beim Abdampfen klar, gab einen gelben beim Glühen sich schwärzenden Rückstand, der sich schwierig weiss brennen liess. Der Glührückstand, mit wenigen Tropfen Wasser aufgenommen, liess eine Spur kohlehaltiger Kieselerde zurück und gab eine Lösung, welche gelbes Curcumapapier stark bräunte, durch Weinsäurelösung stark krystallinisch gefällt und durch salpetersaures Silberoxyd nebst Salpetersäure käsig niedergeschlagen wurde. Die im Wasser leicht löslichen Salze des Trockenrückstandes bestanden hauptsächlich aus organischsaurem und salzsaurem Kali. Ihre Menge betrug 0,011 Grm. = 0,011 Promille, die organischen Salze natürlich in kohlensaure verwandelt.

Digitized by Google

Der in wenig Wasser unlösliche Theil des Trockenrückstandes brauste stark mit Salpetersäure und gab mit molybdänsaurem Ammoniak die deutlichste Phosphorsäure-Reaction.

Binden wir das Chlor an Kalium, so erhalten wir 0,0075 Promille Chlorkalium. Es bleiben also 0,0110 — 0,0075 = 0,0035 Promille andere Kalisalze übrig (KO, CO^2, den organisch sauren Alkalien entsprechend).

Kalk- und Talkerdebestimmung:

a) 698 Grm. Wasser wurden mit Ammoniak und oxalsaurem Kali vermischt; die Mischung trübte sich sogleich ziemlich stark. Nach 12stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert und der abgeschiedene oxalsaure Kalk gesammelt. Er betrug getrocknet 0,272 Grm. Davon gaben 0,175 Grm. schwach geglüht 0,106 Grm. kohlensauren Kalk. 0,272 Grm. oxalsaurer Kalk würden also 0,16475 Grm. CaO, CO^2 geliefert haben = 0,0923 Grm. CaO = 0,1322 Promille CaO = 0,2360 Promille CaO, CO^2.

Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak vermischt, nach 24 Stunden filtrirt, lieferte 0,205 Grm. getrocknete phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. 0,113 Grm. derselben gaben 0,051 Grm. geglühten $2MgO, PO^5$. Folglich würden 0,205 Grm. jenes Niederschlages 0,0925 Grm. $2MgO, PO^5$ gegeben haben, worin 0,03516 Grm. Talkerde (da die phosphorsaure Talkerde nach Wackenroders Bestimmung 38 Proc. MgO enthält). Hieraus berechnet man 0,0503 Promille MgO = 0,1057 Promille MgO, CO^2.

b) Aus 1453 Grm. Wasser, aus denen wie oben mitgetheilt, Thon, Kieselerde, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Talkerde, phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyd entfernt worden waren, wurden in ähnlicher Weise wie angegeben Kalk und Talkerde nach einander bestimmt und gefunden 0,1701 Grm. Kalk = 0,1170 Promille CaO = 0,2090 Promille CaO, CO^2, sodann
0,0453 Promille Talkerde = 0,0312 Promille Talkerde = 0,0655 Promille MgO, CO^2.

Digitized by Google

Das Mittel beider Bestimmungen ist:
0,1246 Promille CaO = 0,2225 Promille CaO, CO^2 und
0,0403 Promille MgO = 0,0856 Promille MgO, CO^2.

Andere Basen und Säuren als die aufgeführten wurden nicht gefunden, namentlich wurde vergeblich nach Arsensäure gesucht.

Bestimmung der Gesammtmenge des Abdampfrückstandes: 2 Versuche, bei der Kieselerdebestimmung mitgetheilt, lieferten der erste Versuch 0,269 Promille Abdampfrückstand, der zweite Versuch 0,309 Promille; ein dritter Versuch bei Bestimmung der Alkalien, ergab nur 0,245 Grm. Rückstand. Das Mittel der drei Versuche ist $\frac{0{,}245 + 0{,}269 + 0{,}309}{3} = 0{,}2743$ Promille Trockensubstanz.

Zusammenstellung:

1000 Grm. Wasser der unteren Quelle vom Frauenberge bei Sondershausen enthalten

0,3002	Grm.	Kohlensäure CO^2,
0,0103	„	Kieselerde SiO^2, mit Einschluss einer Spur aufgeschlämmten durch die Filter gehenden eisenoxydhaltigen Thons,
0,0089	„	Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Talkerde,
0,0059	„	Schwefelsäure SO^3,
0,0036	„	Chlor Cl (in Form von KCl),
0,0110	„	Kali (an Salzsäure und Kohlensäure gebunden, letztere bei der Analyse erst durch Verbrennung einer an das Kali gebunden gewesenen organischen bräunlichgelb gefärbten Säure entstanden),
0,0403	„	Talkerde, MgO,
0,1246	„	Kalk, CaO.
0,5048	„	im Wasser gelöste Stoffe,
999,4952	„	Wasser,
1000,0000.		

Der aus 1000 Grm. Wasser erhaltene Abdampfrückstand betrug 0,2743 Promille.

Digitized by Google

Auf Salze vertheilt, so weit solches angeht, enthalten 1000 Grm. Wasser der unteren Quelle am Frauenberge bei Sondershausen:

0,2152	Grm.	kohlensauren Kalk = CaO,CO^2,
0,0856	„	kohlensaure Talkerde = MgO,CO^2,
0,0100	„	schwefelsauren Kalk = CaO,SO^3,
0,0075	„	Chlorkalium = KCl,
0,0035	„	kohlensaures Kali (dem ursprünglich im Wasser enthaltenen gefärbten organischsauren (quellsauren?) Kalisalze entsprechend) *).
0,0089	„	Eisenoxyd, phosphors. Eisenoxyd, phosphors. Talkerde und phosphorsauren Kalk,
0,0103	„	Kieselerde, eine kleine Menge (eine Spur) aufgeschlämmten, durchs Filter gehenden eisenoxydhaltigen Thons enthaltend.
Summe = 0,3410	Grm.	in einzelne bestimmte Bestandtheile:
hingegen nur 0,2743	„	ins Gesammt als Trockensubstanz bestimmte Bestandtheile,
mithin 0,0667	Grm.	Ueberschuss.

Dieser etwas starke Ueberschuss erklärt sich aus der geringen Menge festen Rückstandes überhaupt, welchen dieses Wasser lieferte und aus den Schwankungen dieses Rückstandes selbst, der bei der sorgfältigsten Bestimmung doch zwischen 0,245 bis 0,309 Grm. schwankte, mithin um 0,064 Grm., d. h. um nahe zu ebenso viel, als die Summe der Einzelbestimmungen und das Mittel der Trockensubstanz.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure (0,3002 Grm. in 1000 Grm. Wasser) vertheilt sich wie folgt:

0,0947	Grm.	an Kalk zu CaO,CO^2 (0,2152 Grm.) gebunden,
0,0453	„	an Talkerde zu MgO,CO^2 (0,0856 Grm.) gebunden,
0,1400	„	mit Kalk und Talkerde zu einfach kohlensauren Salzen vereint,
0,1400	„	mit den genannten einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren Salzen verbunden,
0,0202	„	freie Kohlensäure; dem Vol. nach 10, 2 Vol. CO^2 in 1000 Vol. Wasser oder nahezu 1 Vol. in 100 Vol. bei 0°C. und 76 Centim. Druck.
0,3002.		

*) Solche gelbgefärbten organischen Stoffe electronegativer Natur finden sich auch im Guano und im vermoderten Blut; so z. B. fand ich sie in blutbefleckter Leinwand, die von dem Hemde einer mehrere Jahre verscharrt gewesenen Leiche eines Ermordeten stammte. Also umgewandelte Blut- und Gallenfarbstoffe in den Wässern, neben den Knochenbestandtheilen.

Digitized by Google

Das Wasser der unteren Quelle am Frauenberge bei Sondershausen ist sonach ein kohlensäurearmer Kalk-Talkerdesäuerling, mit anderen Worten ein durch Kalkreichthum hartes gewöhnliches Quellwasser.

Der Kieselerdegehalt desselben ist verhältnissmässig noch weit geringer wie derjenige anderer gewöhnlichen Quellwässer. So fand Deville in 1000 Grm. Quellwasser aus der Nähe von Paris, Besançon und Dijon, so wie einiger Brunnenwässer von Besançon 0,015 — 0,025 — 0,030 — 0,040 — 0,055 Grm. Kieselerde.

Ein interessanter Bestandtheil des Frauenberger Quells ist der phosphorsaure Kalk. In keinem der neun, von Deville mit so grosser Sorgfalt untersuchten Quell- und Brunnenwässer ist er vorhanden, auch kein anderes phosphorsaures Salz. Sollte Deville unterlassen haben, darnach zu suchen?

Da die Frauenberger Quelle dem Muschelkalk entspringt, so erklärt sich dieser Gehalt an phosphorsaurem Kalk aus den Ueberresten der darin begrabenen Meeresbewohner; ebenso der bituminöse Geruch der Kohlensäure, aus ihrem Abdampfrückstande entwickelt, die bräunlich gelbe Humussäure oder Quellsäure dieses Rückstandes; endlich auch der Kaligehalt. Er stammt aus den Thonen der schiefrigen Kalke des Frauenberges.

Was die Gesammtmenge des Abdampfrückstandes betrifft (0,24 bis 0,34 Promille), so harmonirt sie mit dem Ergebniss der citirten Deville'schen Quellwasseranalysen, indem Deville 0,26 — 0,28 — 0,31 — 0,33 bis 0,54 Promille Abdampfrückstand bei jenen Quellwässern erhielt.

Auch die organischen farbigen Substanzen hat Deville ignorirt.

Endlich ist der höhere Talkerdegehalt unserer Quelle noch zu bemerken (0,086 Promille), während alle neun Deville'schen Analysen nur 0,004 — 0,005 — 0,008 — 0,021 kohlensaure Talkerde gaben.

Digitized by Google

Resultat: das Quellwasser des Frauenbergs ist eine knochenerdehaltige Dolomit-Quelle, ein Knochenwasser.

Die obere Quelle am Frauenberge bei Sondershausen.

Sie zeigte im Juni bei einer Temperatur der Atmosphäre von 22° R. eine Temperatur von 5°,75 R.

1000 Grm. Wasser enthalten nach der von mir vorgenommenen Analyse

0,1071 Grm. im Wasser sehr schwerlösliche Salze, welche bestehen: aus viel kohlensaurem Kalk, viel kohlensaurer Talkerde, Spuren von Gyps, deutlich nachweisbaren Mengen von Kieselerde (aus 1400 Grm. Wasser nur 0,003 Grm. Kieselerde, also nur $^1/_{500000}$ des Wassers), deutlich nachweisbaren Mengen von phosphorsaurem Kalk und Eisenoxyd und gelbgefärbter bituminöser organischer Substanz;

0,0214 Grm. im Wasser leicht auflösliche Salze, welche beim Glühen 0,0179 Grm. weissen alkalischen Rückstand gaben, worin deutlich die Gegenwart des Chlors erkannt wurde. Der Glühverlust bestand aus gelber organischer Substanz (wohl einer Quellsäure oder Quellsatzsäure)

Summe 0,1285 Grm. aufgelöste Stoffe.

Diese Gesammtmenge der gelösten Salze etc. in der oberen Quelle ist also kaum $^1/_3$ bis $^1/_2$ der Menge der in dem Wasser der unteren Quelle gelösten Salze etc. Allein die gelösten Substanzen selbst sind dieselben und auch in einem ähnlichen Verhältniss mit einander gemischt.

Wenn nun auch die Analysen der beiden Quellwässer dahin führten, den Frauenbergquellen den Platz unter den Mineralwässern zu verweigern, so hat sie doch den schon hundertmal nachgewiesenen Satz: die natürlichen Wässer sind das Abbild der Gesteine, über und durch die sie fliessen, zum 101sten Male bestätigt und das ist schon werth, ein wenig Zeit darauf verwendet zu haben.

Digitized by Google

Die untere Frauenbergquelle hat, wenn man die Kieselsäure an Kali und Talkerde bindet und dafür so viel Kohlensäure austreten lässt, folgende Zusammensetzung.

1000 Gewth. des Wassers enthalten:

CaO, CO^2	0,2152 Promille	=	0,3058 Promille	$CaO, 2CO^2$
MgO, CO^2	0,0732 „	=	0,1116 „	$MgO, 2CO^2$
MgO, SiO^2	0,0147 „			
KO, SiO^2	0,0039 „			
KCl	0,0075 „			
CaO, SO^3	0,0100 „			
(Fe^2O^3, CaO, MgO + PO^5)	0,0089 „			
org. Substanz	unbestimmte kleine Mengen			
Summe	0,3334 Promille			
direct bestimmter Abdampfrückstand	0,2743 „			
	0,0591 Promille Ueberschuss			
Kohlensäure in $MgO, 2CO^2$	0,0767 Promille			
„ „ $CaO, 2CO^2$	0,1812 „			
Summe	0,2579 „			
direct bestimmt	0,3002 „			
überschüssige CO^2	0,0423 Promille.			

Diese Kohlensäure hat zur Lösung des Eisens und phosphorsauren Kalks mit beigetragen.

Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Diäthylamin;

von

A. Geuther*),

Professor in Jena.

(Der K. S. vorgelegt durch den Herrn Secretair am 17. Juni 1863).

Hofmann hat gezeigt, dass wenn man eine schwach angesäuerte Lösung von salzsaurem Aethylamin zu einer Lösung von salpetrigsaurem Kali fügt, eine Zersetzung in der Art statt findet, dass sich Stickgas, Wasser und Sal-

*) Vom Hrn. Verfasser als Separatabdruck eingesandt. Ludwig.

Digitized by Google

petrigsäure-Aether bildet; nebenbei entsteht sehr wenig eines aromatisch riechenden Oels von süssem, beissenden Geschmack, leichter als Wasser, dessen Zusammensetzung aber unbekannt geblieben ist. Die Frage, wie sich das salzsaure Di- oder Triäthylamin gegen salpetrigsaures Kali verhalten würde, war in zweierlei Hinsicht interessant: wenn die Einwirkung analog wie oben verlief, so konnte man entweder die Bildung von 2 resp. 3 Mgt. Salpetrigsäure-Aether neben Stickgas und Wasser erwarten, oder aber die Bildung eines Salpetrigsäure-Aethers von einem auf 2 Mgt. Wasser 2, resp. 3 Mgt. Aethylen enthaltenden Alkohol, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}H^3N + 2NO^3 = \left(\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right)\begin{matrix}HO\\NO^3\end{matrix} + 2N + 2HO.$$

In dem ersten Falle würde man ein Mittel kennen gelernt haben aus den secundären und tertiären Aminbasen den Alkohol zu regeneriren, im zweiten Falle aber würde man zu einer ganz neuen Classe alkoholartiger Substanzen gelangt sein, zu solchen nämlich, welche 2 Kohlenwasserstoffe enthalten und deren ersten Friedel aus dem Aceton dargestellt hat.

Die Reaction verläuft nun aber weder in der einen noch andern Art, sondern in einer für die der Fettsäure-Reihe angehörigen Glieder sehr auffallenden Weise: es entsteht nämlich eine flüchtige Verbindung von der Zusammensetzung: $C^8H^{10}N^2O^2$, ein Körper, der zum Diäthylamin in der nämlichen Beziehung steht, wie das Nitrosophenylin zum Anilin, wie das Nitrosonaphtylin zum Naphtylamin und dem ich deshalb den Namen Nitrosodiäthylin beilege.

Die Darstellung und das Studium dieser Verbindung habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Stud. Kreutzhage ausgeführt. Die Verbindung entsteht unter reichlicher Stickgasentwicklung, wenn man eine vollkommen neutrale ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Diäthylamin mit einer concentrirten neutralen Lösung von salpetrigsaurem Kali in einem geräumigen mit einem Kühlapparat

Digitized by Google

verbundenen Kolben erwärmt. Das Destillat enthält die Verbindung zum Theil in Wasser gelöst, zum Theil ölig darauf schwimmend; es entsteht zugleich eine gewisse Menge von freiem Diäthylamin, welche man durch Neutralisation des Destillats mit verdünnter Schwefelsäure und abermaliges Destilliren entfernt, aber keine Spur von Salpetrigsäure-Aether. Die Hauptmenge des Wassers beseitigt man auf die Weise, dass man im Destillat Chlorcalcium auflöst und abermals destillirt und dies so oft wiederholt bis nur wenig wässerige Lösung noch mit übergeht. Letztere wurde entfernt, die Verbindung über Chlorcalcium entwässert und da sie durch den Einfluss der Luft allmälig eine dunklere Farbe angenommen hatte, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt.

Unter 100° ging nur ganz wenig einer scharf riechenden, leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit über, vielleicht Acetylalkohol, dann stieg das Thermometer rasch auf 170°. Fast die ganze übrige Menge destillirte nun in Form einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit bei 173° über. Das nochmals rectificirte Destillat lieferte bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C^8H^{10}N^2O^2$ führen.

Das Nitrosodiäthylin ist unter gewöhnlichem Luftdrucke, selbst bei Ausschluss der Luft destillirt, ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das in Berührung mit der Luft allmälig eine dunklere Farbe annimmt. Es besitzt den corrigirten Siedepunct 176,°09 und das spec. Gewicht 0,951 bei 17,°5. Es hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. — Man kann die Vermuthung hegen, dass das von Hofmann bei der Zersetzung des salzsauren Aethylamins in geringer Menge erhaltene oben erwähnte Oel eben diese Verbindung war, die ihren Ursprung einer im Aethylaminsalz enthaltenen kleinen Menge Diäthylaminsalzes verdankte.

Interessant ist das Verhalten des Nitrosodiäthylins gegen concentrirte wässerige Salzsäure. Es löst sich darin vollkommen und leicht auf, die Lösung entwickelt beim

Digitized by Google

Erhitzen viel Stickoxydgas und hinterlässt beim Eindampfen ein an der Luft zerfliessliches grossblättrig krystallisirendes Salz, aus welchem Natronlauge eine ölförmige, leichte, sehr flüchtige, wie Diäthylamin riechende Base frei macht und dessen wässerige Lösung mit Platinchlorid versetzt beim Eindampfen grosse rhombische Krystalle eines Doppelsalzes liefert.

Die Analyse der im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten salzsauren Verbindung sowohl, als die Analyse des Platindoppelsalzes zeigen nun in der That, dass die darin enthaltene Base Diäthylamin ist. Auch die Winkel des Platindoppelsalzes stimmen nach den Messungen des Herrn Stud. Strüver mit denen überein, welche Schabus für das Diäthylamindoppelsalz gefunden hat.

Beides, die Entstehung des Nitrosodiäthylins in neutraler Lösung aus dem Diäthylamin sowohl, als die Rückbildung des Letzteren aus Ersterem durch Säuren, ist in der einen Gleichung gegeben:

$$C^8H^{11}N + NO^3 = C^8H^{10}N^2O^2 + HO.$$

Die bei der Bildung des Diäthylamins frei werdende salpetrige Säure zersetzt sich sogleich in Stickoxyd und Salpetersäure.

Da zu der Rückbildung des Diäthylamins aus dem Nitrosodiäthylin nothwendig Wasser gehört, so wird ferner zu untersuchen sein, welche Producte bei der Einwirkung des trocknen Chlorwasserstoffgases entstehen. Dasselbe wird vollständig von der reinen Verbindung absorbirt, indem sie sich in eine dicke Flüssigkeit von etwas dunklerer Farbe verwandelt. Entfernt man den Ueberschuss des absorbirten Gases durch einen Strom trocknen Kohsäuregases, so entstehen ebenfalls grössere Mengen blättriger, farbloser, in Wasser leicht löslicher Krystalle. Auch trocknes Chlorgas bewirkt die Verwandlung der Verbindung in krystallinische Producte.

Die Existenz des Nitrosodiäthylins bekundet nicht bloss eine auffallende Verschiedenheit, welche zwischen

Digitized by Google

primären und secundären Aminbasen in der fetten Säurereihe besteht, sie lehrt auch einen neuen Zusammenhang zwischen den wasserstoffreichen Verbindungen eben dieser Reihe und den wasserstoffärmeren anderen Reihen kennen.

Ueber das Verhalten des Kobaltsesquioxyds zu neutralem schwefligsauren Ammoniak, Kali und Natron;

von

Demselben.

Das Ammoniak steht zu den basischen Metalloxyden in demselben Verhältniss, wie die Wasserstoffsäuren zu den Sauerstoffsäuren, und mit dem nämlichen Rechte, mit dem man erstere von letzteren unterscheidet als zwei neben einander herlaufende Reihen, ihren chemischen Eigenschaften nach ähnlicher, aber ihrer Constitution nach verschiedener Körper, mit dem nämlichen Rechte muss man das Ammoniak, gewisse Kohlenwasserstoffe etc. den basischen Metalloxyden gegenüberstellen und sie als Wasserstoffbasen von den letzteren, als den Sauerstoffbasen, unterscheiden. Thut man dies, so lässt sich folgende Regel aufstellen: Basen und Säuren gleichen Namens können sich direct zu Salzen vereinigen (Sauerstoffsalze: BaO, SO^3; Wasserstoffsalze: H^3N, HCl), Basen und Säuren verschiedenen Namens dagegen nicht; nur wenn, entweder eine Umsetzung und Abscheidung von Wasser (Haloidsalze: $PbO + HCl = PbCl + HO$), oder aber eine Aufnahme von Wasser stattfindet Hydeonsalze*): Cr^2O^3, H^3O^3, H^3Cl^3 d. i. grünes Chromchlorid; H^3N, HO, SO^3), kann dies geschehen.

Für die Wasserstoffbasen lässt sich ferner die Idee der mehrsäurigen Basen so gut vermuthen, wie für die

*) Von ὕδωρ, Wasser, und δέω, bedürfen.

Digitized by Google

Sauerstoffbasen; es giebt einsäurige (H^3N; C^4H^4 etc.), zweisäurige (C^4H^2 im Glycolalkohol), dreisäurige (C^6H^2, im Glycerin) und vielleicht noch mehrsäurige. Jede dieser Basen giebt zu so viel Reihen durch die Natur der Base bedingten Salzen Veranlassung, als wie viele Basicitäten sie enthält, da eine nach der andern davon durch Säuren neutralisirt sein kann.

Als Verbindungen dreisäuriger Wasserstoffbasen lassen sich die Roseo- (Purpureo-), Xantho- und Luteokobaltsalze auffassen. In den Roseo-Purpureo- und Xanthosalzen ist eine und die nämliche Basis enthalten:

$$\overbrace{Co^2N^5H^{12}}^{'''} = \overbrace{(Co^2N,\ H^3N)\ 3H^3N.}^{'''}$$

Die Roseosalze sind die dreisäurigen oder neutralen Salze, die Purpureosalze die zweisäurigen und die Xanthosalze ebenfalls dreisäurige, in denen aber eine Basicität stets durch salpetrige Säure (NO^3) neutralisirt ist. Von der einsäurigen Reihe ist bis jetzt kein Salz bekannt. Die Luteokobaltsalze dagegen enthalten eine um 1 Mgt. Ammoniak reichere Basis:

$$\overbrace{Co^2N^6H^{15}}^{'''} = \overbrace{(Co^2N,\ 2H^3N)\ 3H^3N.}^{'''}$$

I. Roseokobaltoxydhydrat:

$$\overbrace{(Co^2N,\ H^3N)\ 3H^3N}^{'''}\Big\}\begin{matrix}H^3O^3\\H^3O^3\end{matrix}$$

Einsäurige Reihe: (unbekannt)

a) $\overbrace{(Co^2N,\ H^3N)\ 3H^3N}^{'''}\Big\}\begin{matrix}H^2O^2\\H^2O^2\end{matrix}$ HCl

b) $\Big\}\begin{matrix}H^2O^2\,HO\\H^2O^2\,\overbrace{S}^{'}\end{matrix}$

$\overbrace{S}^{'}$ = Einer Säurebasicität einer wasserfreien Sauerstoffsäure.

Digitized by Google

Zweisäurige Reihe: (Purpureosalze)

a) $\overbrace{(Co^2N, H^3N)\,3\,H^3N}'''\Big\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\,H^2\,Cl^2$

b) $\Big\}\begin{matrix}HO\,HO\,HO\\HO\,\dot{\overline{S}}\,\dot{\overline{S}}\end{matrix}$

Dreisäurige Reihe: (Roseosalze)

a) $\overbrace{(Co^2N, H^3N)\,3\,H^3N}'''\Big\}H^3\,Cl^3$

b) $\Big\}\begin{matrix}HO\,HO\,HO\\\dot{\overline{S}}\,\dot{\overline{S}}\,\dot{\overline{S}}\end{matrix}$

Ist von den drei $\dot{\overline{S}}$ die eine gleich (NO^3), so hat man die Xanthosalze.

II. Luteokobaltoxydhydrat:

$\overbrace{(Co^2N, 2H^3N)\,3\,H^3N}'''\Big\}\begin{matrix}H^3\,O^3\\H^3\,O^3\end{matrix}$;

Salze, den vorigen entsprechend.

Wenn man nun so die Mannigfaltigkeit der Roseo-, Pupureo-, Xantho- und Luteokobaltverbindungen auf Salze zweier dreisäuriger Wasserstoffbasen zurückführen kann, so bleiben doch noch einige Verbindungen übrig, welche mit jenen in naher Beziehung stehen und die scheinbar eine solche Zurückführung auf die beiden Basen nicht erlauben; es sind die von Künzel*) durch die Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Purpureochlorid erhaltenen Verbindungen. Bei näherer Prüfung zeigt sich indess eine Möglichkeit, dann nämlich, wenn sie schwefligsaure resp. unterschwefelsaure Doppelsalze von Roseo- oder Luteobasis mit Kobaltoxyd sind:

---

*) Chem. Centralbl. für 1858. S. 193.

Digitized by Google

1. Schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd:

$$2\,(Co^2\,O^3,\ 3\,H^3N,\ 3\,SO^2 + HO) =$$

$$\overbrace{(Co^2\,N,\ 2\,H^3N)\ 3\,H^3N}^{'''}\Big|\begin{matrix}H^3\,O^3\\3\,SO^2\end{matrix} + Co^2O^3,\ 3\,SO^2 + 2\,aq.$$

(Luteodoppelsalz).

2. Schwefligsaures Biaminkobaltsesquioxyd:

$$3\,(Co^2\,O^3,\ 2\,H^3N,\ 3\,SO^2 + 5\,HO) =$$

$$\overbrace{(Co^2N,\ 2\,H^3N)\ 3\,H^3N}^{'''}\Big|\begin{matrix}H^3\,O^3\\3\,SO^2\end{matrix} + 2[Co^2O^3,\ 3\,SO^2] + 15\,aq.$$

(Luteodoppelsalz).

3. Schwefligsaures Pentaminkobaltsesquioxyd:

$$2\,Co^2\,O^3,\ 5\,H^3N,\ 6\,SO^2 + 9\,HO =$$

$$\overbrace{(Co^2N,\ H^3N)\ 3\,H^3N}^{'''}\Big|\begin{matrix}H^3\,O^3\\3\,SO^2\end{matrix} + Co^2O^3,\ 3\,SO^2 + 9\,aq.$$

(Roseodoppelsalz).

4. Unterschwefelsaures Tetraminkobaltsesquioxyd:

$$3\,(Co^2\,O^3,\ 4\,H^3N,\ 2\,S^2\,O^5)\ [+\ 2\,HO]\ ^*) =$$

$$\overbrace{2[(Co^2N,\ 2\,H^3N)\ 3\,H^3N}^{'''}\Big|\begin{matrix}HO\ H^2O^2\\HO,2S^2O^5\end{matrix}\Big] + Co^2O^3,\ 2\,S^2O^5$$

(Zweisäuriges Luteodoppelsalz).

Aber, entsteht die Frage, wenn eine solche Auffassung auch möglich ist, ist sie denn auch wahrscheinlich?

---

*) Künzel giebt dem Salz die Formel ohne 2 Wasser, das kann aber nicht sein, da es sich sonst gar nicht den andern Salzen analog zusammengesetzt zeigen würde. Die Aufnahme der 2 HO in die Formel verändert die Uebereinstimmung der gefundenen, mit den berechneten Werthen nicht:

	berechnet	gefunden (Künzel)
Co^6 =	19,6	19,8
12 H^3N =	22,6	22,9
S^{12} =	21,3	21,5
O^{39} =	34,5	—
2 HO =	2,0	—
	100,0	

Digitized by Google

Man weiss, dass das Kobaltoxyd eine äusserst schwache, leicht zersetzbare Basis ist, dass es in Berührung mit Säuren leicht unter Sauerstoffentwickelung in Oxydul übergeht, dass vor Allem die schweflige Säure diese Veränderung bewirkt: kann man annehmen, dass wenn die Möglichkeit einer Doppelsalzbildung vorliegt, diese leichte Zersetzbarkeit des Kobaltoxydes in eine grosse Beständigkeit, selbst reducirenden Säuren, wie der schwefligen Säure, gegenüber, verwandelt werde? Die Existenz eines analogen Salzes, des salpetrigsauren Kobaltoxyd-Kali's spricht freilich entschieden dafür. Auch die folgenden Untersuchungen, welche Herr Stud. Birnbaum auf meine Veranlassung ausgeführt hat, zeigen die Existenz von schwefligsauren Kobaltoxyd-Doppelsalzen und machen ausserdem die oben ausgeführte Deutung der Künzel'schen Salze äusserst wahrscheinlich.

Zunächst wurde die Darstellung von schwefligsauren Ammoniak-Kobaltoxydsalzen versucht. Auf die gewöhnliche Weise bereitetes Kobaltoxydhydrat wurde noch feucht in eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, die weder nach schwefliger Säure, noch nach Ammoniak roch, und eben alkalische Reaction zeigte, eingetragen. Das Kobaltoxyd beginnt alsbald, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch, sich mit dunkelbrauner Farbe zu lösen und Ammoniak zu entbinden. Der Geruch des letzteren tritt immer deutlicher auf, die alkalische Reaction wird sehr stark. Je nach der Concentration der Lösung und der Menge des angewandten schwefligsauren Ammoniaks entstehen verschiedene Verbindungen. Ist die Lösung sehr gesättigt, so findet nach einiger Zeit die Abscheidung eines röthlichgelben Pulvers (A) aus der dunkelrothbraunen Lösung (B) Statt. Das Pulver A ist nicht unverändert in Wasser löslich; wenn es abfiltrirt und dann mit Wasser ausgewaschen wird, so löst es sich auf und aus dieser Lösung scheiden sich kleine gelbbraune Krystalle neben einem helleren gelben krystallinischen Pulver ab. Die Analyse hat er-

Digitized by Google

geben, dass beide gleich zusammengesetzt, dass sie mit dem schwefligsauren Pentaminkobaltsesquioxyd Künzel's identisch sind.

Aus der braunen Mutterlauge B schieden sich beim Stehen einmal dunkel-olivenbraune blättrige Krystalle ab, die sich aber beim Aufbewahren sowohl, als bei der Behandlung mit Wasser zersetzten in eine braune Lösung und ein gelbes Pulver, das von Natronlauge in der Kälte nicht verändert wurde, dessen Zusammensetzung jedoch den Resultaten der Analyse zufolge keiner einfachen Formel entsprach; andere Male wurden aus der Mutterlauge B Krystalle, von den früheren durch dunklere Farbe und andere Form unterschieden, erhalten, die sich ebenfalls beim Aufbewahren veränderten und mit Wasser gekocht gleichfalls ein gelbes, sehr deutlich krystallinisches Pulver lieferten, das auch erst beim Kochen mit Natronlauge schwarzes Kobaltoxyd abschied. Eigenschaften und analytische Resultate zeigten, dass es identisch ist mit der von Künzel als schwefligsaures Triaminkobaltsesquioxyd bezeichneten Verbindung.

Diese Versuche zeigen, dass das Kobaltoxydhydrat aus dem schwefligsauren Ammoniak das Ammoniak auszutreiben im Stande ist, dass bei dieser Einwirkung aber, wenigstens die beständigeren und analysirbaren Endproducte nicht einfache Kobaltoxyd-Ammoniak-Doppelsalze sind, sondern dass sie Kobaltaminbasen enthalten. Diese directe Entstehung der Künzels'chen Salze aus Kobaltoxydhydrat ist von grosser Bedeutung für die Frage ob sie Kobaltoxyd-Doppelsalze sind oder nicht, sie wird entschieden zu Gunsten dieser Ansicht sprechen, wenn die Existenz wirklicher schwefligsaurer Kobaltoxyd-Doppelsalze dargethan wird.

Dasselbe geschieht nun leicht, wenn man sich des schwefligsauren Kali's oder Natron's anstatt des Ammoniaks bedient. Fügt man zu völlig neutral reagirendem schwefligsauren Kali oder Natron, Kobaltoxydhydrat, so tritt, in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen, eine

Digitized by Google

Veränderung des Oxyds ein. Dasselbe verwandelt sich, indem die Flüssigkeit immer stärkere alkalische Reaction annimmt, in einen gelbröthlichen, in Wasser unlöslichen, in der Kälte von Natronlauge unverändert bleibenden, beim Kochen damit aber sogleich schwarzes Oxyd bildenden Körper, der mit stärkeren Säuren schweflige Säure entwickelt und Kali resp. Natron enthält, also ein wahres schwefligsaures Kobaltoxyd-Kali (Natron) ist. Gewiss höchst überraschend ist hierbei die Thatsache, dass das Kobaltoxydhydrat das Kali und Natron aus ihrer Verbindung mit schwefliger Säure frei zu machen im Stande ist.

Die Zusammensetzung dieser Doppelsalze soll in einer späteren Mittheilung folgen. Dieselben entstehen also auf ganz analoge Weise und unter den Erscheinungen, wie es von den Künzel'schen Salzen oben gezeigt ist. Der Möglichkeit und Richtigkeit der für letztere ausgeführten Deutung steht also nichts mehr im Wege.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass das Kobaltoxydhydrat das ganz neutrale salpetrigsaure Kali (von schwach alkalischer Reaction) nicht zu verändern im Stande ist, dass, so wie aber durch nur einen Tropfen einer Säure eine geringe Menge salpetrige Säure in Freiheit gesetzt wird, augenblicklich die Bildung des gelben Doppelsalzes beginnt.

Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover;

von

Karl Kraut.

14. Ueber Anethol und isomere Verbindungen,

von K. Kraut und Fr. Schlun.

Als Anethol hat einer von uns den nach der Formel $C^{20}H^{12}O^2$ zusammengesetzten Bestandtheil des Anis-, Fenchelöls und ähnlicher Oele bezeichnet, welcher wie

Digitized by Google

bekannt in zwei verschiedenen Modificationen auftritt. Es erschien als möglich, dass in dem festen und flüssigen Anethol *) Körper mit abweichenden optischen Eigenschaften etwa der Weinstein- und Traubensäure entsprechend vorlagen, zumal Luboldt und später Buignet gefunden hatten, dass Anisöl inactiv, Fenchelöl rechtsdrehend ist. Diese Erwartung hat sich als unrichtig erwiesen, es sind beide Arten des Anethols optisch unwirksam. In Bezug auf die übrigen Eigenschaften der genannten Körper haben unsere Versuche Folgendes ergeben. Sie wurden mit Oelen zweifelloser Reinheit angestellt, welche Herr Berg-Commissair Apotheker Retschy in Ilten für uns zu destilliren die Güte hatte.

1. Anisöl. Dasselbe besitzt kein Molecularrotationsvermögen. Beim Schmelzen und Erkälten zeigte es bei $13^{0}4$ einzelne Krystallblättchen, die sich beim Sinken der Temperatur auf $10^{0}8$ rasch vermehrten. Ohne dass das Oel aus der Kältemischung entfernt wurde, stieg die Temperatur auf $12^{0}3$ und blieb hier während der ganzen Zeit des Erstarrens constant. — Die erstarrte Masse wurde gepresst und aus Weingeist umkrystallisirt, so lange der Schmelzpunct noch dadurch erhöht werden konnte. Das so erhaltene Product ist das feste Anethol. Es schmilzt bei $21^{0}1$, siedet (corrigirt) bei 232^{0} und zeigt bei 28^{0} 0,989 spec. Gewicht. Aus Fenchelöl kann es in gleicher Weise von demselben Schmelzpunct, ebenfalls ohne Rotationsvermögen erhalten werden.

2. Fenchelöl. Aus dem Samen destillirtes Oel zeigte ein Molecularrotationsvermögen nach rechts von

$$[\alpha]j = 17^{0}6;$$

käufliches Oel zeigte kleineres $[\alpha]j = 11^{0}4$, Buignet (*Anal. Zeitschr. 1, 233*) fand es zu $8^{0}13$, Luboldt zu $16^{0}2$. Es wurde durch gebrochene Destillation in verschiedene Producte zerlegt, von denen das

*) Gmelin VII, 183.

Digitized by Google

1) unter 200° Uebergehende ..... 31°6
2) bei 200 bis 224° Uebergehende ..... 18°0
3) bei 224 bis 234° Uebergehende ..... 4°8

Rotation für 100 Millimeter zeigte. Durch wiederholtes Rectificiren und alleiniges Auffangen der zuerst übergehenden Antheile gelang es den leicht flüchtigen Antheil des Fenchelöls von 93°4 Drehungsvermögen und ziemlich constantem Siedpunct (ein Mal 175°, ein zweites Mal 182°) zu gewinnen. In dem Maasse wie dieser Antheil, der nach Gerhardt's Untersuchungen bekanntlich ein dem Terpenthinöl isomerer Kohlenwasserstoff ist, ausgesondert wurde, sank das Rotationsvermögen der später übergehenden Antheile. Allerdings ist es uns nicht gelungen, aus dem Fenchelöl ein Product zu isoliren, welches weder Rotationsvermögen zeigte, noch in der Kälte erstarrte, also weder den Kohlenwasserstoff noch das feste Anethol des Fenchelöls enthielt, aber aus dem Vorkommen des flüchtigen Anethols in dem inactiven Anisöl einerseits, so wie andererseits aus dem Umstande, dass die reinsten Antheile des flüssigen Anethols, welches wir aus dem Fenchelöl zu isoliren vermochten, nur 1 bis 2° Drehungsvermögen zeigten, müssen wir den Schluss ziehen, dass auch das flüssige Anethol optisch inactiv ist. — Fenchelöl und Anisöl sind demnach beide Gemenge von flüssigem und festem Anethol, zu welchen Bestandtheilen beim Fenchelöl noch ein rechtsdrehender Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$ in wechselnder Menge kommt.

3. Anisoïn. Es lässt sich bequemer aus Anisöl wie aus Fenchelöl darstellen. Wendet man dabei Zweifach-Jodkalium an, wie dieses früher (*Gm. VII, 189*) beschrieben wurde, so muss die Jodkaliumlösung durchaus gesättigt sein. Die Anwendung des Vitriolöls ist vorzuziehen. Ein besonderer Versuch hat uns gezeigt, dass auch das flüssige Anethol in Anisoïn überzugehen vermag.

Bei der trocknen Destillation des Anisoïns haben wir niemals Krystalle des von Gerhardt beschriebenen Metanetholcamphers (*Gm. VII, 190*) auftreten sehen, auch

Digitized by Google

dann nicht, wenn ganz reines Anisoïn angewandt wurde. Dasselbe lieferte in allen Fällen, mochte es aus flüssigem oder festem Anethol dargestellt sein, zwei Producte, nämlich das (nach Gerhardt) bei 206° siedende Metanethol und einen braun gefärbten Rückstand, der auch bei 360° nicht überging und etwa die Hälfte des angewandten Anisoïns betrug. Derselbe stellt eine neue isomere Modification des Anethols dar, welche wir als Isanethol bezeichnen.

4. Metanethol. Wir haben den Siedpunct des durch trockne Destillation von Anisoïn erhaltenen zu 232°5, das spec. Gewicht zu 0,9706 bei 18° gefunden und festgestellt, dass es auf gewöhnlichem Wege in Anisoïn übergeführt werden kann. Wird es im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 320° erhitzt, so geht es theilweis in Isanethol über, welches beim Destilliren zurückbleibt.

5. Isanethol. Es bildet eine dickflüssige, zähe, dem venetianischen Terpenthin ähnliche Masse, die nach wiederholtem Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Thierkohle hellgelb gefärbt erscheint und bis auf 380° erhitzt werden kann ohne Veränderungen zu erleiden. Es scheint bei dieser Temperatur noch kleine Reste von Metanethol zurückzuhalten, wenigstens erhärtete eine Probe des so stark erhitzten Products bei mehrmonatlichem Stehen neben Vitriolöl zuletzt so, dass sie kaum den Eindruck des Fingers wahrnehmen liess, wobei sich das Vitriolöl (durch Aufnahme von Metanethol?) roth färbte. Die Analysen ergaben:

			a	b
20 C	120	81,08	81,21	80,72
12 H	12	8,11	8,42	8,24
2 O	16	10,81		
$C^{20}H^{12}O^2$	148	100,00		

a) durch Erhitzen von Anisoïn, b) durch Erhitzen von Metanethol erhalten.

Isanethol wird durch gesättigtes weingeistiges Kali auch bei mehrstündigem Kochen nicht zersetzt. Schmel-

Digitized by Google

zendes Kali wirkt anfangs nicht ein, später verkohlt es das Isanethol theilweis, wobei kleine Mengen Metanethol regenerirt zu werden scheinen. Vitriolöl bildet aufs Neue Anisoïn, dasselbe Product wird auch durch Jodwasserstoffsäure in kleiner Menge erzeugt. — Das Isanethol löst sich leicht in Aether, schwieriger in Weingeist.

Mit Hinzurechnung des Metanetholcamphers, an dessen Existenz wir nicht zweifeln können, wenngleich uns seine Darstellung nicht gelang, sind demnach 6 isomere Verbindungen bekannt, die aus Anisöl erhalten werden können. Aber wir halten es für möglich, dass flüssiges Anethol und Metanethol ein und derselbe Körper ist, und dass die abweichenden Angaben bei eingehender Untersuchung beider Substanzen sich als unrichtig erweisen werden.

6. Monochloranethol. Wird Fünffach-Chlorphosphor mit der äquivalenten Menge festen Anethols zusammengebracht, so findet in der Kälte anfangs keine Einwirkung statt, nach einigem Stehen erhitzt sich das Gemenge und erstarrt darauf zur körnigen Masse. Das Product wurde mit Wasser versetzt, durch anhaltendes Waschen von aller anhängenden Säure befreit und, da sich zeigte, dass es nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, neben Vitriolöl getrocknet. Es bildet ein dickflüssiges schwach gefärbtes Oel, welches nach der Gleichung:

$$C^{20}H^{12}O^2 + PCl^5 = C^{20}H^{11}ClO^2 + PCl^3 + HCl$$

gebildet ist. Die gleichzeitige Bildung von Dreifach-Chlorphosphor wurde nachgewiesen. Die Analysen, bei denen wegen Uebergehens von Kupferchlorür der Wasserstoff zu hoch gefunden wurde, lassen gleichwohl an der Formel der Verbindung keinen Zweifel.

20 C	120	65,75	65,66	65,48
Cl	35,5	19,45	19,53	18,45
11 H	11	6,02	7,60	7,04
2 O	16	8,78		
$C^{20}ClH^{11}O^2$	182,5	100,00.		

Digitized by Google

15. Ueber den Bienenhonig,

von E. Röders aus Soltau.

Wenn Bienen ausschliesslich mit käuflichem Traubenzucker gefüttert werden, so erzeugen sie einen harten gelbweissen Honig, welcher weniger süss schmeckt als der gewöhnliche. Herr Apotheker Dr. Kemper in Bissendorf hatte die Güte, einen solchen Fütterungsversuch auf meine Veranlassung anzustellen und mir den gewonnenen Honig zur Untersuchung zu übersenden. Die Untersuchung ist unter meiner Leitung von Herrn Röders mit grosser Ausdauer und Sorgfalt ausgeführt worden.

Menge und Natur des Zuckers wurden in dem erwähnten, so wie in zwei anderen Honigsorten nach folgenden Methoden bestimmt:

1. Durch Reduction mit Fehling'scher Kupferlösung. Zur Controle wurde reiner Rohrzucker mit $^1/_{10}$ Salzsäure bei 60 bis 70° invertirt *). Im Mittel zahlreicher Versuche waren 27,6 CC. einer Lösung, welche 0,002 Grm. Rohrzucker im Cubikcentimeter enthielt, nöthig um 10 CC. Kupferlösung zu reduciren.

Berechnet	Gefunden
0,05774	0,05776 Grm. Invertzucker.

2. Durch die Drehung der Polarisationsebene, welche die Lösung bewirkten. — Der angewandte Apparat kann ein Rohr von 251 Mm. Länge aufnehmen. Es wurde die specifische Drehkraft (das Moleculartrotationsvermögen) bei 15° angenommen für:

*) Beim Hinstellen oder Erwärmen mit verdünnten Säuren verliert Rohrzucker sein Rotationsvermögen nach rechts und erlangt ein Rotationsvermögen nach links, welches, wenn die Umwandlung (Inversion) vollständig erfolgt ist, für je 100 Grad des urspünglichen nach rechts 38 Grad nach links bei 14° beträgt. Biot. Diese Veränderung beruht darauf, dass der Rohrzucker unter Aufnahme von 5 Proc. Wasser in Invertzucker, das ist in ein Gemenge von Linksfruchtzucker und Rechtstraubenzucker zerfällt. Dubrunfaut. $C^{24}H^{22}O^{22} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$ (*Gmelin VII, 689*).

Digitized by Google

Rohrzucker ..... = [α]j + 73°8
Rechtstraubenzucker ... = „ + 57°6
Linksfruchtzucker ..... = „ — 106°
Invertzucker ..... = „ — 26°.

War die Beobachtung (bei den beiden linksdrehenden Zuckerarten) bei anderen Temperaturen ausgeführt, so wurde [nach Buignet (*Gmelin VII, 769*)] für jeden Grad unter 15° ein Steigen, für jeden Grad über 15° ein Sinken von 0,74° für Linksfruchtzucker, von 0,37° für Invertzucker angenommen. — Die Rechnung erfolgte nach Berthelot's Formel:

$$a = [\alpha] \frac{lp}{v}$$

worin [α] die specifische Drehkraft, l die Länge des Rohres in Decimetern, p das Gewicht des Zuckers in Grammen im v = Cubikcentimeter der Lösung bedeutet.

A. Traubenzuckerhonig. 10 Grm. des von den Zellenhäuten möglichst befreiten Honigs wurden in wenig Wasser gelöst und nach dem Entfärben der Lösung mit feuchter Thierkohle auf 100 CC. aufgefüllt. Das Rotationsvermögen der Lösung im 251 Mm. langem Rohre betrug

+ 12,38° im Mittel von 12 Versuchen.

Es wurden 3 CC. der Lösung zu 100 CC. aufgefüllt und hiervon zur vollständigen Reduction von 10 CC. Kupferlösung gebraucht

26,0 CC. im Mittel von 8 Versuchen.

Hieraus berechnet sich die Menge des in Lösung befindlichen Traubenzuckers (Linksfruchtzuckers, Invertzuckers) zu 7,4 Grm. und unter der Voraussetzung, der vorhandene Zucker sei Rechtstraubenzucker, das Rotationsvermögen der Lösung zu

+ 10,69°. (Gefunden + 12,38°).

Um zuerst nachzuweisen, ob der Honig überhaupt Rechtstraubenzucker enthielt, wurde derselbe mit kochendem Weingeist ausgezogen und die filtrirte Lösung neben Kalk eingeengt. Es erschienen bald Krystallkrusten, die

Digitized by Google

bei 84° etwas zusammensinterten, bei 144° schmolzen und deren Lösung im Wasser

frisch bereitet + 10,0°

nach dem Constantwerden des Rotationsvermögens + 5,6° Ablenkung bewirkte. Der erhaltene Zucker zeigte also die Birotation, so wie alle anderen Eigenschaften des Rechtstraubenzuckers. Dagegen zeigt obiger Reductionsversuch, verglichen mit der Ablenkung der Lösung, dass ausser dem Rechtstraubenzucker eine rechtsdrehende, Kupferlösung nicht reducirende, Substanz zugegen war.

a) Die drehende Substanz konnte Rohrzucker sein. — Ein Theil der Lösung wurde mit $^1/_{10}$ Salzsäure in der oben angegebenen Weise auf 60 bis 70° erwärmt. Das Rotationsvermögen betrug (bei gleicher Concentration der Lösung),

nach dem Behandeln mit Säure + 12,40° (Mittel von 10 Versuchen),

vorher + 12,38°.

Zur Reduction von 10 CC. Kupferlösung wurden (bei gleicher Concentration) wie vor dem Behandeln mit Säuren 26,0 CC. gebraucht. — Die rechtsdrehende Substanz ist demnach kein Rohrzucker, sie erlangt, wenn man sie unter den Umständen, unter welchen Rohrzucker invertirt wird, mit Säuren behandelt, weder ein Rotationsvermögen nach links, noch ein Reductionsvermögen für Kupferlösung.

b) Die rechtsdrehende Substanz konnte Dextrin sein.— Zur Entscheidung wurde eine Lösung, deren Drehungsvermögen zu + 24,98° (Mittel aus 10 Versuchen) gefunden, zu + 21,02 aus dem Kupferreductionsvermögen (8 Versuche) berechnet war, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, indess ohne dass die Lösung jetzt mehr Kupfer zu reduciren vermochte. Bestimmter noch als dieser Versuch beweisen die folgenden, dass der unbekannte rechtsdrehende Bestandtheil des vorliegenden Honigs vom Dextrin verschieden war.

Digitized by Google

Eine Lösung, welche 24,04° Rechtsrotation (12 Versuche) und ein Reductionsvermögen zeigte, welches einer Rechtstraubenzuckerlösung bei Abwesenheit anderer activen Substanzen 19,96° Rotation ertheilt haben würde, wurde wiederum mit $^1/_{10}$ Maass rauchender Salzsäure auf 60 bis 70° erwärmt, ohne dass Veränderungen eintraten. Das saure Gemisch wurde hierauf im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 105° erhitzt. Die gelbe Lösung zeigte nunmehr

17,49° Rechtsrotation (8 Versuche, auf die ursprüngliche Concentration berechnet),

dagegen war das Reductionsvermögen gestiegen, so dass, wäre es allein durch vorhandenen Rechtstraubenzucker veranlasst worden, die Lösung

21,45° Rechtsrotation

hätte zeigen müssen. — Der Versuch wurde mit gleichem Resultate wiederholt, wie folgende Uebersicht darlegt.

I. Rechtsrotation der Lösung = + 18,36° (8 Versuche),
nach dem Erwärmen (60 — 70°) mit Salzsäure =
+ 18,23° (8 Versuche).

Die Reductionskraft der Lösung, vorausgesetzt, dass sie von Rechtstraubenzucker herrühre, würde bei Abwesenheit anderer activen Substanzen einem Rotationsvermögen von

+ 15,72° vor dem Behandeln mit Säuren
+ 15,71° nach „ „ „ „

entsprechen.

II. Rechtsrotation der Lösung nach dem Erhitzen mit Säuren auf 104° (auf die ursprüngliche Verdünnung berechnet)
= 13,31°

Aus dem Reductionsvermögen = 15,9°.

Die erörterten und einige andere Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

a) Gehalt der Lösung an Rechtstraubenzucker, in Grammen in 100 CC., aus dem Reductionsvermögen gegen Kupferlösung berechnet.

Digitized by Google

b) Berechnete Drehung der Polarisationsebene, welche eine Rechtstraubenzuckerlösung mit dem in *a* gefundenen Gehalt im 251 Mm. langen Rohre bewirken würde.

c) Beobachtetes Rechtsdrehungsvermögen der Lösung (Uebergangsfarbe).

d) Verhältniss von *b* zu *c*.

Nr.	a.	b. Vor und nach dem Erhitzen mit Säure auf 60—70°.		c. Vor und nach dem Erhitzen mit Säure auf 60—70°.		d.
1.	7,4	+ 10,69°	+ 10,69°	12,38°	12,4°	10 : 11,6
2.	14,54	+ 21,02°	+ 21,02°	24,98	—	10 : 11,9
3.	13,81	+ 19,96°	+ 19,96°	24,04	23,88	10 : 12,0
4.	10,87	+ 15,71°	+ 15,72°	18,36	18,23	10 : 11,7
5.	9,50	+ 13,75°	—	16,34	—	10 : 11,85
6.	9,28	+ 13,42°	—	16,20	—	10 : 12,0

e) Reductionsfähigkeit der Lösung nach dem Erhitzen mit Säure auf 105°, in derselben Weise wie bei *b* ausgedrückt.

f) Nach dem Erhitzen mit Säuren auf 105° beobachtete Drehung.

g) Verhältniss von *e* zu *f*.

	e.	f.	g.
3.	+ 21,45°	17,49°	10 : 8,15
4.	+ 15,9°	13,31°	10 : 8,36

Der Honig, welchen die mit käuflichem Traubenzucker gefütterten Bienen bereiteten, hält demnach vorwiegend Rechtstraubenzucker. In kleinerer Menge findet sich eine ebenfalls rechtsdrehende Substanz, welche alkalische Kupferlösung nicht reducirt, und welche durch Erwärmen

Digitized by Google

mit Säuren weder ein Reductionsvermögen erlangt, noch ihr Rotationsvermögen verändert. Wird diese Substanz mit Säuren auf 105° erhitzt, so wird sie reducirend und linksdrehend. Dass letzteres wirklich der Fall ist, geht auf das Bestimmteste aus dem Vergleich zwischen *b* und *f* hervor. Das Rotationsvermögen hatte in beiden Versuchen über dasjenige hinaus abgenommen, welches der vorhandene Rechtstraubenzucker allein bewirken musste. Im Uebrigen ist diese Substanz nicht gährungsfähig und nicht durch Dialyse vom Rechtstraubenzucker zu trennen *).

Der untersuchte Traubenzuckerhonig verlor neben Vitriolöl 10 Proc. Wasser, der Gehalt an Rechtstraubenzucker wurde, (nach Aussonderung der Zellen) gefunden

durch Reduction zu 74,0
„ „ 72,7 } im Mittel zu 72,6 Proc.
durch Gährung „ 71,1

B. Amerikanischer oder Cuba-Honig. — Derselbe war halbflüssig, von schwach weinigem Geruch und schon über ein Jahr alt.

Die optische Probe ergab zunächst, dass dieser Honig ein Linksdrehungsvermögen besitzt, welches wie das des Invertzuckers oder Linksfruchtzuckers mit der Temperatur der Lösung veränderlich ist. Die Reductionsprobe zeigte, dass das Drehungsvermögen nicht ausschliesslich durch Invertzucker bewirkt sein konnte. Wiederholungen beider Proben nach dem Behandeln mit Säuren legten die Abwesenheit des Rohrzuckers dar. — Durch Reduction wurden in diesem Honig 76,4, durch Gährung 72,1 Proc. Zucker gefunden. Die übrigen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

a) Zuckergehalt in Grammen in 100 CC. Lösung, aus den Reductionsversuchen berechnet.

*) Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker diffundiren mit gleicher Leichtigkeit durch Pergamentpapier und können daher durch Dialyse nicht getrennt werden. Hiermit verschwindet auch die Aussicht, die Dialyse für die Gewinnung von Rohrzucker aus der Melasse nutzbar zu machen. Krt.

Digitized by Google

b) Berechnete Drehung der Polarisationsebene, welche eine Invertzuckerlösung von dem in *a*) gefundenen Gehalt im 251 Mm. langen Rohre bei 22° bewirken würde.

c) Beobachtetes Drehungsvermögen der Lösung.

d) Hieraus berechneter Gehalt an Invertzucker und an Rechtstraubenzucker.

a.	b.	c.	d.		In 100 Theilen	
			Invertz.	Rechtstr.	Invertz.	Rechtstr.
7,647	— 4,49°	— 2,02°	6,431	1,216	98,35	1,65
17,60	— 10,336°	— 4,54°	14,75	2,85	98,38	1,62

Der Cubahonig enthält also nach einjährigem Aufbewahren etwas freien Rechtstraubenzucker. Der Grund dieser Erscheinung kann in einer partiellen Gährung liegen, die zuerst den Linksfruchtszucker ergreift.

C. Heller Heidhonig. 6 bis 7 Monate alt und durch Aufbewahren der Waben in Papier vollständig erhalten. Der zum Versuch 1 war flüssig geblieben, der zu 2 und 3 krystallisch erstarrt. — Der Honig hielt 75 Proc. Invertzucker, weder Rohrzucker noch freien Rechtstraubenzucker.

a.	b.		c.	
Zuckergehalt der Lösung	Aus *a* berechnete Drehung vor und nach dem Behandeln mit Säuren		Beobachtete Drehung bei 19° vor und nach dem Behand. mit Säuren.	
13,51 Proc.	— 8,30°	— 8,67°	— 8,66°	— 8,71°
16,66 „	— 10,41°	—	— 10,24°	
9,84 „	— 6,05°	—	— 6,01°	

Es vermag demnach die Biene die Beschaffenheit des Zuckers, welchen sie zu Honig verarbeitet, nicht zu verändern, es sei denn, dass von den Bienen gesammelter Rohrzucker eine Inversion, d. h. eine Spaltung in Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker erlitte. Im Uebrigen häuft sie gesammelten Traubenzucker sowohl, wie gesammelten Invertzucker als solchen in den Zellen an.

Digitized by Google

16. Notizen.

a) Ueber eine Verbindung des Eisenoxyds mit Magnesia.

Vermischt man Lösungen von Bittersalz und Eisenchlorid in dem Verhältniss, dass auf 6 At. MgO 1 At. Fe^2O^3 vorhanden ist, giesst dieses Gemenge in überschüssige kalte Kalilauge von 1,1 spec. Gewicht und kocht mehrere Stunden, so wird der anfangs braune Niederschlag völlig weiss und verräth seinen Gehalt an Eisenoxyd nicht mehr durch seine Farbe. Bei sehr concentrirter Kalilauge tritt die Farbenveränderung nicht ein, auch bei verdünnter Lauge nicht, wenn weniger als 6 At. MgO auf 1 At. Fe^2O^3 vorhanden sind. — Der Niederschlag zeigte sich nach dem Auswaschen frei von Alkali, Chlor und Schwefelsäure. Er färbt sich, wenn er im feuchten Zustande mit Schwefelammonium übergossen wird, anfangs gar nicht und erst nach 24 Stunden grün, während Magnesiahydrat, welches mit viel kleineren Mengen Eisenoxydhydrat gemengt ist, sofort schwarz wird. Kaltes und kochendes wässriges Ammoniak sind ohne Einfluss, Salmiak löst bei gelindem Erwärmen die Magnesia und lässt Eisenoxydhydrat zurück, Schwefelwasserstoffwasser färbt sogleich schwarz. Der Niederschlag kann getrocknet werden, ohne seine Farbe zu verändern, selbst bei 120° erscheint er noch weiss. Er zieht mit gleicher oder vielleicht noch grösserer Begierde wie Magnesiahydrat Kohlensäure aus der Luft an, so dass es nicht gelungen ist ihn kohlensäurefrei zu erhalten. Die feuchte, nicht die trockne Verbindung bräunt sich beim Ueberleiten von Kohlensäure. Sein Wassergehalt entsprach bei 120° etwa der Formel Fe^2O^3, 6 MgO + 9 HO; bei 210° ist erst die Hälfte des Wassers zugleich mit einem Theil der Kohlensäure entwichen. Es ist möglich, dass diese Verbindung auf die Formel $^{VI}Fe^4O^6$, 6 MgO + 6 MgO, HO zu beziehen ist, doch hat es uns nicht gelingen wollen, das nach dieser Formel als überschüssig anzusehende Wasser zu entfernen, bevor die Verbindung braun geworden war. — Kohlensaures Natron verhält sich dem Aetznatron ähnlich

Digitized by Google

gegen Eisenoxyd-Magnesialösungen, doch färben sich die Niederschläge auch bei grösserem Gehalt an Magnesia (12 At. auf 1 At. Fe^2O^3) mit Schwefelammonium sogleich schwarz. Die Thatsache, dass es nicht gelingt, Magnesia und Thonerde durch Kochen mit Kalilauge von einander zu trennen, könnte die Existenz einer ähnlichen Thonerde-Magnesiaverbindung vermuthen lassen *).

b) Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaures Wismuthoxyd.

G. Chancel hat vor einigen Jahren zur Bestimmung der Phosphorsäure empfohlen, dieselbe mit saurem salpetersauren Wismuthoxyd aus schwefelsäure- und salzsäurefreien Lösungen auszufällen. Nach Versuchen, welche Herr Holzberger im hiesigen Laboratorium ausführte, ist diese Methode durchaus nicht geeignet genaue Resultate zu liefern. Verfährt man genau nach Chancel, so mengt sich dem Niederschlage von phosphorsaurem Wismuthoxyd basisch-salpetersaures Salz bei, welches auch nach vollständigem Auswaschen im Niederschlage nachgewiesen wurde. Diese Beimengung findet sogar dann noch statt, wenn mit Wasser, welches 1,5 Proc. Salpetersäureanhydrid hält, ausgewaschen wird. Dieses Wasser, oder solches, welches mehr Salpetersäure hält, löst aber schon etwas phosphorsaures Wismuthoxyd, so dass dasselbe nach Entfernung des überschüssigen Wismuths im Filtrat mit Magnesia nachgewiesen werden konnte. Bei 7 Versuchen wurden aus Lösungen, welchen 0,328 Grm. BiO^3,PO^5 hätten liefern müssen, zwischen 0,324 und 0,345 Grm. schwankende Mengen erhalten, nur 1 Mal zeigte der Niederschlag das richtige Gewicht. Es war zum Auswaschen

*) Diese Beobachtungen gewähren ein besonderes Interesse auch dadurch, dass bei dem Antidotum Arsenici der Hannoverschen Pharmakopöe und der Pharmac. boruss. ed. VII. ebenfalls Eisenoxydhydrat und Talkerde zusammentreffen und möglicherweise eine Verbindung eingehen, die gegen vorhandene arsenige Säure indifferent bleibt. H. Ludwig.

Digitized by Google

stets Wasser mit $1^1/_2$ Procent Salpetersäure benutzt. — Bei dieser Gelegenheit möge bemerkt werden, dass das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd des Handels wiederholt eisenhaltig gefunden wurde.

c) Stassfurther Abraumsalz.

Beim Auflösen dieses Salzes in Wasser bleibt ein geringfügiger krystallischer Rückstand, welcher durch Abschlämmen in Krystalle und Pulver gesondert werden kann. Die ersteren wurden als Anhydrit (nicht als Gyps) erkannt. Das Pulver war oder enthielt Stassfurthit, dessen Menge nach der von mir früher angegebenen Methode zu 0,013 Proc. vom Abraumsalz bestimmt wurde. Die wässrige Lösung zeigte sich frei von Borsäure, Jod und Lithion; Rubidium ist bereits von O. L. Erdmann im Abraumsalz nachgewiesen. Die Menge des Broms wurde zu 0,064 Proc. bestimmt.

d) Essigsaures Ammoniak.

Das neutrale Salz, durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig von 1,066 spec. Gew. dargestellt, schmilzt bei 89^0. Es hält 18,29 Proc. Stickstoff, der Formel $C^4H^3(NH^4)O^4$ entsprechend (Rechnung 18,18 Proc. N). Neben Vitriolöl scheint es sich in das saure Salz zu verwandeln, wenigstens nahm es in 9 Tagen um 9,1 Proc. an Gewicht ab, wobei Ammoniak fortging. — Das saure Salz wird auch, wie neuerdings Kündig (*Ann. Pharm. 105, 277*) wiederum bemerkte, beim Erhitzen des neutralen Salzes erhalten, es entweicht anfangs viel Ammoniak, dann geht zwischen 140 und 150^0 eine farblose Flüssigkeit über, die durch Einlegen eines Krystalls vom neutralen oder sauren Salz sofort erstarrt.

0,352 Grm. dieser unter 50^0 schmelzenden Krystallmasse, mit kohlensaurem Natron zerlegt, lieferten Ammoniak, das 5,04 CC. Säure ($^1/_{2000}$ At. im Liter) sättigte.

0,525 Grm. lieferten Ammoniak, das 8,03 CC. Säure sättigte.

Digitized by Google

$C^4H^3(NH^4)O^4, C^4H^4O^4 = 10{,}22$ Proc. Stickstoff
Gefunden 10,03; 10,71 Proc.

Diese Bestimmungen sind von Herrn D. Uelsmann ausgeführt.

e) Hippursäure.

Die trockne Destillation der Hippursäure mit wasserfreien Basen (Kalk) verläuft in ähnlicher Weise, wie die Destillation der Hippursäure für sich, es werden Benzonitril und Ammoniak erhalten, wobei der Rückstand verkohlt. — Dagegen wird beim Destilliren von Hippursäure mit 3 Th. Barythydrat keine Kohle ausgeschieden, das Destillat hält Benzol, Ammoniak und viel Methylamin. Es wurde nach dem Neutralisiren mit Salzsäure vom Benzol befreit, mit Kalilauge destillirt und das wieder in Salzsäure aufgefangene Destillat in Platindoppelsalz verwandelt. 20 Grm. Hippursäure lieferten etwa 1 Grm. salzsaures Methylamin-Platinchlorid.

0,5209 Grm. Platindoppels. lieferten 0,2173 Grm. = 41,7 Proc. Platin.
0,288 „ „ „ 0,1185 „ = 41,6 „ „
0,2023 „ „ „ 0,0847 „ = 41,86 „ „

Rechnung für $C^2NH^5, HCl, PtCl^2 = 41{,}68$ Proc. Pt.

Es ist schwer, sich von dem Vorgange, der zum Auftreten von Benzonitril bei der trocknen Destillation der Hippursäure Veranlassung giebt, eine klare Vorstellung zu machen. Die bis auf 240 — 250° erhitzte Hippursäure hat kaum 7 Proc. an Gewicht verloren, der Verlust besteht in Benzoesäure und Kohlensäure, Ammoniak wird erst gleichzeitig mit dem Benzonitril entwickelt. Unterbricht man den Versuch zu diesem Zeitpuncte, so hält der Rückstand nur noch wenig Hippursäure und Benzoesäure, aus der Lösung in kohlensaurem Natron fällt Salzsäure ein braunes amorphes Pulver. — Ich vermuthete, das Benzonitril der Hippursäure könne in Wahrheit $C^{16}NH^7$ sein, oder von dieser Verbindung enthalten, mit welcher Formel es durch Austritt von 2 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure aus der Hippursäure entstanden wäre. Da ich aber beim Zerlegen des so erhaltenen Benzonitrils mit weingeistigem Kali nur Ammoniak und durchaus kein

Digitized by Google

Methylamin erhielt, habe ich diese Ansicht aufgeben müssen. — Durch ähnliche Beziehungen geleitet hat Weltzien für das Hipparaffin von Schwarz die Formel $C^{16}NH^9O^2$, die sich von derjenigen der Hippursäure durch minus 2 At. Kohlensäure unterscheidet, aufgestellt. Aber Limpricht (*Lehrb., Braunschw. 1861, 894*) fand die Formel von Schwarz bestätigt und entdeckte auch einen leicht schmelzbaren, in heissem Wasser löslichen Körper, der sich beim Einwirken von Schwefelsäure und Bleisuperoxyd auf Hippursäure bei mässiger Wärme bildet, und seiner Formel $C^{16}H^9NO^4$ gemäss als Ausgangspunct des Hipparaffins ($C^{16}H^7NO^2$) betrachtet werden kann. Somit bleibt das eigentliche Benzoylmethylamin noch aufzufinden.

f) Sebaminsäure. (Gmelin VII, 454.)

Sie wird auch durch trockne Destillation des halbsebacylsauren (neutralen) Ammoniaks erhalten. Man löst das anfangs farblos, später gelblich übergehende Destillat in wässrigem Ammoniak, filtrirt, fällt mit Salzsäure und krystallisirt aus kochendem Wasser um. — Krystallische, weisse Masse, die erst nach längerem Kochen mit concentrirter Kalilauge Ammoniak entwickelt, aus kohlensaurem Kalk Kohlensäure austreibt und ein in Wasser wenig lösliches Kalksalz bildet. — Erhitzt man sebaminsaures Natron mit Chlorbenzoyl, so wird ausser Kochsalz ein durch Aether ausziehbares Oel erhalten, das nicht erstarrt, mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelt, sich nicht in Wasser, wässrigem Ammoniak und kohlensaurem Natron löst, sondern beim Waschen damit nur etwas freie Säure abgiebt.

0,268 Grm. der über Vitriolöl getrockneten Sebaminsäure gaben 0,5895 Grm. Kohlensäure und 0,2365 Grm. Wasser. — 0,146 Grm. gaben Ammoniak, das eine 0,01036 Grm. Stickstoff entsprechende Menge Säure sättigte.

			Gefunden.
20 C	120	59,70	59,98
N	14	6,97	7,09
19 H	19	9,45	9,81
6 O	48	23,88	
$C^{20}NH^{19}O^6$	201	100,00.	

Digitized by Google

g) Brenzliches Oel des Camphers.

Unter diesem Namen ist von Bouillon-Lagrange ein Oel beschrieben, das er durch Destillation eines Gemenges von Thon mit Campher erhielt. Aus einem so bereiteten Product, das sich in der Sammlung des hiesigen Laboratoriums fand, liess sich durch fractionirte Destillation, durch Erkälten des Destillates und Aussondern des erstarrten Theils einerseits viel Campher und andererseits Cymen isoliren. Das letztere wurde im Siedpunct, Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Vitriolöl mit dem gewöhnlichen Cymen übereinstimmend gefunden. Das Oel ist demnach ein Gemenge von Cymen und unzersetztem Campher.

Ueber Bittermandelwasser;

von

Sigismund Feldhaus.

Zu den Studien über das Bittermandelwasser, die in dem Aprilhefte des Archivs Aufnahme gefunden, trage ich Einiges nach, betreffend den Nachweis des Cyanammoniums in dem Bittermandelwasser, die Bestimmung des Cyangehaltes in demselben und den Amygdalingehalt verschiedener im Handel vorkommender bittern Mandeln.

Scheidet man mit Kali oder Natron und Silber alles Cyan aus dem Bittermandelwasser ab, so darf man mit Sicherheit annehmen, dass hierdurch keine Ammoniakverbindung gebildet worden ist. War eine Ammoniakverbindung zugegen, so ist das Ammonium an die verwendete Säure gebunden, in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit enthalten, aus welcher es durch Kochen mit Kali oder Natronlösung frei gemacht werden kann. Da aus Nitraten durch Kochen mit überschüssiger Alkalilösung kein Ammoniak gebildet wird, so ist die Verwendung von Silbersalpeter und Salpetersäure gestattet. Verfährt

Digitized by Google

man nun in dieser Weise, fällt durch Natronhydrat, Silbernitrat und Salpetersäure alles Cyan aus dem Bittermandelwasser vollständig aus, concentrirt das Filtrat, wobei alles Benzaldehyd zu Benzoesäure oxydirt wird, und kocht mit überschüssigem Aetznatron, so erhält man starke Reactionen auf Ammoniak. — Durch Einleiten der Dämpfe in salzsäurehaltiges Wasser, Concentriren dieses chlorammoniumhaltigen Wassers und Vermischen mit Platinchlorid unter Zusatz von Weingeist, wurde eine quantitative Bestimmung vorgenommen. 100 Grm. ganz frisches Bittermandelwasser gaben in dieser Weise 0,0522 Grm. $H^4N\,Cl, PtCl^2$ welches nach dem Glühen reines Platin zurückliess. Es ist hierdurch die Gegenwart von 0,0135 Grm. Cyanammonium in den 100 Grm. Bittermandelwasser bestimmt nachgewiesen.

Nach der früher mitgetheilten Ausführung enthält das Bittermandelwasser wesentlich cyanwasserstoffsaures Benzaldehyd, ausserdem freie Blausäure und freien Benzaldehyd, zu denen nun auch noch Cyanammonium kommt. Diese Bestandtheile finden sich nicht in constantem Verhältnisse, sondern da die letztern Zersetzungsproducte der ersten Verbindung durch die Wärme sind, so müssen schon hierdurch, abgesehen von der mehr oder minder vollständigen Verdichtung, je nach der Dauer und der Höhe dieses Einflusses quantitative Verschiedenheiten auftreten, die indess gewisse Grenzen nicht überschreiten können.

Man darf annehmen, dass die Verbindung von Cyanwasserstoff mit Benzaldehyd aus gleichen Aequivalenten besteht, und dass durch die Wärme auf ein Aequivalent Cyanwasserstoff auch ein Aequivalent Benzaldehyd frei wird. Dieser freie Benzaldehyd wird sich in dem Bittermandelwasser unverändert vorfinden bis auf einen kleinen Theil, der während der Destillation zu Benzoesäure oxydirt werden konnte. Der frei gewordene Cyanwasserstoff findet sich zum Theil in dem Destillate, ein Theil entweicht unverdichtet und ein Theil wird in Cyanammonium umgeändert.

Digitized by Google

Nach genauen Cyanbestimmungen und unter Zugrundelegung dieser Reactionen berechnen sich beispielsweise für 100 Theile des Bittermandelwassers, welches zu der obigen Cyanammoniumbestimmung diente, folgende Zahlen:

Cyanwasserstoffsaurer Benzaldehyd ...	0,6848
Freier Cyanwasserstoff	0,0159
Cyanammonium	0,0135
Freier Benzaldehyd	0,1186.

Obgleich aus den angeführten Gründen diese Zahlen nicht auf jedes Bittermandelwasser Anwendung finden, so sind sie doch geeignet, ein Bild von der chemischen Natur dieses Präparates zu geben.

Eine Reihe von Thatsachen, deren Aufzählung hier zu weit führen würde, sprechen dafür, dass das Cyanammonium oder wenn man will, das freie Ammoniak im Bittermandelwasser die Verbindung des Benzaldehyd mit dem Cyanwasserstoff unter Abscheidung von in Wasser unlöslichen Substanzen zersetzt. Indifferent gegen den cyanwasserstoffsauren Benzaldehyd verhalten sich die neutralen Salze des Ammoniums mit Säuren, die stärker sind als die Cyanwasserstoffsäure. Man kann also nach der quantitativen Ermittelung des Ammoniums im Bittermandelwasser die Mengen Säure berechnen, welche dasselbe neutralisiren und damit die Quelle der spontanen milchigen Trübung wegnehmen müssen.

0,0135 Cyanammonium werden zerlegt durch 0,0123 SO^3; 0,0162 NO^5; 0,0110 HCl etc. — Für 1000 Bittermandelwasser bedarf man hiernach etwa 1 *Acid. sulf. dilut.*, $^2/_3$ *Acid. nitric.*, $^1/_2$ *Acid. hydrochlorat.* oder:

1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure für 2 Unz. Mandelwasser
1 „ officinelle Salpetersäure für 3 „ „
1 „ „ Salzsäure für 4 „ „

Diese kleinen Mengen Säuren, gleich nach der Destillation dem Bittermandelwasser zugesetzt, reichen in der That aus, dasselbe vollkommen klar und unzersetzt zu

Digitized by Google

erhalten, sogar in der starken Verdünnung als *Aq. cerasor. amygdalata.* —

Da der cyanwasserstoffsaure Benzaldehyd von Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird, so muss derselbe, um das Cyan an Silber zu binden, vorab durch Kali oder Ammoniak zersetzt werden. Aus der schwachen Basicität des Benzaldehyds scheint der Schluss gerechtfertigt, dass ein Aequivalent Kali oder Ammoniak zur vollständigen Zersetzung ausreichend wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall und da durch dies Verhalten bei der Prüfung des Bittermandelwassers leicht Irrungen entstehen können, so erscheint ein näheres Eingehen hierauf nicht überflüssig.

Für 0,150 Grm. HCy, die in 100 Grm. Bittermandelwasser durchschnittlich vorausgesetzt werden dürfen, ergiebt sich aus den Aequivalentgewichten 0,0945 Grm. H^3N, 0,2622 Grm. KO und 0,9444 Grm. AgO,NO^5, in runden Zahlen demnach:

100 Grm. Bittermandelwasser
1 „ Silbernitrat
1 CC. 10procentige Ammoniaklösung
2,5 CC. 10procentige Kalilösung.

Versetzt man Bittermandelwasser mit einem Aequivalent Kali, so entsteht Cyankalium und freier Benzaldehyd. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erhält man eine starke Ausscheidung von Cyansilber, aber es ist bei weitem noch nicht alles im Bittermandelwasser enthaltene Cyan durch Silber fällbar geworden. Da Cyanwasserstoff und Benzaldehyd sich auf directem Wege nicht vereinigen, so geht hieraus bestimmt hervor, dass durch ein Aequivalent Kali ein Aequivalent cyanwasserstoffsaurer Benzaldehyd nicht zerlegt wird. Sogar nach dem Vermischen mit 10 bis 15 Aequivalenten Kali ist nach Ansäuern mit Salpetersäure noch eine kleine, aber nicht ganz unbedeutende Menge Cyan in dem Bittermandelwasser zugegen, welches durch Silberlösung nicht ausgefällt wurde. Genau wie das Kali verhält sich das Ammoniak. — Da

Digitized by Google

eine längere Einwirkung von überschüssigem Kali und besonders von Ammoniak Zersetzungen im Bittermandelwasser hervorruft, so darf man die vollständige Zerlegung des cyanwasserstoffsauren Benzaldehyds durch eine längere Einwirkung von Kali oder Ammoniak nicht versuchen.

Es kann mithin der Cyangehalt des Bittermandelwassers nicht in der Weise ermittelt werden, dass man erst Kali oder Ammoniak im Ueberschuss, dann Salpetersäure und darauf Silberlösung zusetzt.

Anders gestaltet sich dieser Vorgang, wenn man Silbernitrat zu der alkalischen Flüssigkeit hinzufügt und darnach erst mit Salpetersäure ansäuert. Es tritt jetzt die Unlöslichkeit des Silbercyanids, so wie dessen grosse Neigung, mit Cyanalkalimetallen leicht lösliche Doppelverbindungen einzugehen, mit ins Spiel, so dass durch eine viel geringere Menge Alkali als eben angeführt, eine vollständige Zersetzung des cyanwasserstoffsauren Benzaldehyds erreicht wird.

Rose sagt über diese Prüfungsweise, Handbuch der analyt. Chemie, Bd. 1. Seite 679: um die ganze Menge Blausäure im Bittermandelwasser in Cyansilber zu verwandeln, muss man dem zu prüfenden Wasser, nachdem man salpetersaure Silberoxydlösung hinzugefügt hat, etwas Ammoniak zusetzen, wodurch die unbedeutende Trübung des sich ausscheidenden Cyansilbers verschwindet. Nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure erhält man alle Cyanwasserstoffsäure als Cyansilber ausgeschieden. —

Die Ermittelung der Menge Ammoniaklösung, welche zur vollständigen Abtrennung des Cyans erforderlich ist, schien mir nicht unwichtig zu sein, ebenso die Untersuchung, ob ein so grosser Ueberschuss von Ammoniak, welcher erforderlich ist, um das im Anfang ausscheidende Cyansilber wieder in Lösung zu bringen, auf die Menge des zu wägenden Niederschlags ohne Einfluss bleibt.

Das Kali ist zum Ausfällen des Cyans mittelst Silber nicht so gut geeignet, weil es aus Silbersalzen Silberoxyd ausfällt, welches von dem Cyansilber nur durch längere

Digitized by Google

gelinde Digestion mit verdünnter Salpetersäure vollständig getrennt werden kann. — Setzt man zu Bittermandelwasser, worin man Silbernitrat aufgelöst hat, allmälig sehr verdünnte Kalilösung, so entsteht erst dann eine braune Färbung von Silberoxyd, wenn ein Aequivalent Kali zugesetzt ist. Dieser Punct ist so deutlich, dass sich darauf eine maassanalytische Methode gründen liesse, wenn dieselbe nicht durch die vorzügliche Liebig'sche durchaus überflüssig wäre. — Eine vollständige Ausfällung des Cyans durch Silber und Kali ist nach meiner Erfahrung ohne gleichzeitige Ausscheidung von Silberoxyd nicht thunlich, und aus diesem Grunde ist es viel zweckmässiger sich des Ammoniaks dabei zu bedienen.

Vermischt man Bittermandelwasser, dem man ein Aequivalent Silbernitrat zugesetzt hat, mit einem Aequivalent Ammoniaklösung, so scheidet sofort viel Cyansilber aus und die Flüssigkeit reagirt deutlich alkalisch, ein Beweis, dass noch freies Ammoniak zugegen ist. Setzt man jetzt Salpetersäure zu, so hat man im Filtrat noch cyanwasserstoffsauren Benzaldehyd neben salpetersaurem Silberoxyd. Die Menge des nicht ausgefällten Cyans ist in diesem Falle jedoch viel geringer, als wenn man bei gleichen Mengen das Silber nach der Ansäuerung mit Salpetersäure zugesetzt hat. — Es wurde nun durch Versuche ermittelt, dass zwei Aequivalente Ammoniaklösung zu der vollständigen Ausscheidung des Cyans ausreichen. Die Zersetzung ist augenblicklich, und der Versuch erfordert nicht so viel Zeit, dass man eine Nebenwirkung des Ammoniaks zu befürchten hätte. Das Cyansilber scheidet sich fast vollständig aus, noch ehe man einen Tropfen Säure zusetzt. Um das ausgeschiedene Cyansilber durch Ammoniak in Lösung zu bringen, bedarf man eines sehr grossen Ueberschusses und es gelingt auch, durch eine grosse Menge Ammoniaklösung nicht einmal eine ganz klare Lösung zu erhalten. Eine ziemlich klare Flüssigkeit bekommt man, wenn man zu dem Bittermandelwasser zuerst eine grosse Menge Ammoniaklösung

Digitized by Google

und dann ein Aequivalent Silbernitrat zusetzt, jedoch auch hierin zeigt sich sehr bald eine Trübung durch kleine flimmernde Körper.

In dem so eben erörterten Verhalten des Bittermandelwassers und des Cyansilbers gegen Ammoniaklösung ist der Grund zu der unter den Pharmaceuten viel verbreiteten Meinung zu suchen, dass die Fällungsmethode keine genauen und übereinstimmenden Resultate gebe.

Ehe ich Zahlen mittheile, die aus Fällungen unter verschiedenen Verhältnissen erhalten wurden, erlaube ich mir zwei Bemerkungen vorauszuschicken. Um sicher zu gehen, dass man alles Cyan als Cyansilber zur Wägung bringt, prüfe man einige Tropfen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure, ob ein geringer Ueberschuss von Silbernitrat zugegen ist. Eine etwas grössere Menge, die Silbernitrat enthält, macht man mit Ammoniak stark alkalisch und dann mit Salpetersäure wieder sauer, es darf keine Trübung entstehen, sonst war nicht alles cyanwasserstoffsaure Benzaldehyd zersetzt. Beide Proben sollte man nie unterlassen. — Die Wägung des Cyansilbers kann nur auf vorher trocken gewogenen Filtern geschehen, da eine anscheinend vollständige Trennung niemals ein genaues Resultat giebt. Dass man grossen Fehlern ausgesetzt ist, wenn man zwei gleich grosse Filter ohne Weiteres für gleich schwer nimmt, bedarf wohl kaum der Erwägung. Der Bequemlichkeit halber sucht man häufig die Menge Blausäure aus dem Cyansilber durch Division mit 5 zu berechnen, indess ist dies nicht genau, da AgCy 134 und HCy 27 ist.

Bei den nachfolgenden Versuchen waren die Filtra aus schwedischem Papier trocken gewogen, die Niederschläge mit den Filtern bei 100—110 C. völlig ausgetrocknet und nach dem Erkalten neben Schwefelsäure zwischen Uhrgläsern gewogen. Das Silbernitrat wurde in filtrirter Lösung zugesetzt, die auf 10 CC. 1 Grm. Silbersalpeter enthielt. Die Ammoniaklösung war chlorfrei, spec. Gewicht 0,960. Salpetersäure wurde bis zur

Digitized by Google

deutlich sauren Reaction zugesetzt, grosser Ueberschuss vermieden. Das Auswaschen der Niederschläge wurde so lange fortgesetzt, als im Waschwasser noch eine Spur Silber aufzufinden war. Das Bittermandelwasser, welches zu diesen Versuchen diente, war so klar und hell wie chemisch reines Wasser.

1) 100 Grm. Bittermandelwasser,
1,3 Grm. Silbernitrat, dann
2 CC. Ammoniaklösung,

darnach Salpetersäure im geringen Ueberschuss, wie bei allen Versuchen.

2) 100 Grm. Bittermandelwasser,
2 CC. Ammoniaklösung, dann
1,3 Grm. Silbernitrat.

3) 100 Grm. Bittermandelwasser,
10 CC. Ammoniaklösung, dann
1,3 Grm. Silbernitrat.

4) 100 Grm. Bittermandelwasser,
1,3 Grm. Silbernitrat, dann
20 CC. Ammmoniaklösung.

5) 100 Grm. Bittermandelwasser,
2 CC. Ammoniaklösung, dann
5 Grm. Silbernitrat.

Das Filtrat aus dem letzten Versuch gab nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Ammoniak, bei der Ansäuerung mit Salpetersäure eine deutliche Trübung. Ich stelle die Resultate der Wägungen zusammen und füge die Berechnung auf Cyanwasserstoff hinzu, wobei vorausgesetzt worden, dass die Niederschläge Ag Cy waren.

1.	*a*)	0,8103	Ag Cy	=	0,1633	H Cy
	b)	0,8095	„	=	0,1631	„
	c)	0,8082	„	=	0,1628	„
2.		0,8075	„	=	0,1624	„
3.	*a*)	0,8190	„	=	0,1650	„
	b)	0,8152	„	=	0,1642	„
4.	*a*)	0,8215	„	=	0,1655	„
	b)	0,8430	„	=	0,1698	„
5.		0,7076	„	=	0,1427	„

Digitized by Google

Die Versuche 1 und 2 stimmen so gut überein, dass es gleichgültig ist, ob zuerst Silbernitrat oder Ammoniak zugesetzt wird, ich halte diese Resultate für die richtigen.

Aus den Versuchen 3 und 4 geht hervor, dass ein grosser Ueberschuss von Ammoniak die Menge des Niederschlags vermehrt, entweder durch hartnäckig vom Cyansilber zurückgehaltenes Ammoniak, oder durch die unlöslichen Verbindungen die aus Ammoniak und Benzaldehyd leicht entstehen. Im Versuch 5 wäre der Ausfall an Silbercyanid wohl nicht so gross gewesen, wenn die Ammoniaklösung im Verhältniss zum Silbernitrat vermehrt worden wäre, der Versuch zeigt aber, dass man auch nicht beliebig viel Silbernitrat zusetzen darf, obgleich ein geringer nothwendiger Ueberschuss nicht schadet. Aus diesen und vielen andern Versuchen habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die quantitative Bestimmung des Cyans im Bittermandelwasser durch Fällung mit Silber sicher und genau ausgeführt werden kann, wenn man von den in den Versuchen 1 und 2 angewendeten Mengen nicht zu weit abweicht. Indess beanspruchen genaue Bestimmungen wegen des Trocknens der Filter und der Niederschläge, welche hartnäckig die letzten Spuren Wasser festhalten, viel Zeit und Mühe. Da in der leichten und raschen Ausführbarkeit die Titrirbestimmungen grosse Vorzüge besitzen, so war eine Vergleichung der beiden Methoden bei dem Bittermandelwasser von Interesse.

Die Liebig'sche Titrirmethode beruht bekanntlich darauf, dass in Cyankaliumlösung durch Silbersalz zunächst nur das leicht lösliche Cyansilberkalium entsteht und dass diese Verbindung durch weitern Zusatz von Silbersalz unter Abscheidung von Cyansilber zersetzt wird.

Aelteres Bittermandelwasser, dessen Cyanammonium nicht durch Säure zersetzt worden, ist fast ohne Ausnahme so milchig, dass die erste geringe Ausscheidung von Silbercyanid darin nicht gut bemerkt werden kann. Dieser Uebelstand tritt bei dem gleich nach der Berei-

Digitized by Google

tung mit etwas Säure versetzten Bittermandelwasser nie ein, da es völlig frei von dem milchigen Aussehen bleibt. Die erste Ausscheidung des Cyansilbers, welche die Beendigung des maassanalytischen Versuches anzeigt, beobachtet man am besten in einer verdünnten ganz klaren und wasserhellen Lösung des krystallisirten K Cy, Ag Cy, durch 1 oder 2 Tropfen $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Es ist nur eine Opalisirung der Flüssigkeit, die aber nicht wieder verschwindet, weder durch längeres Stehen noch durch Erwärmen. In dem mit Kali versetzten Bittermandelwasser entsteht diese Opalisirung und verschwindet nach mehren Stunden wieder, rascher beim Erwärmen. Es ist klar, dass in einer Flüssigkeit die nur noch ein Minimum von K Cy enthält, dieses nicht momentan das an andern Stellen ausgeschiedene Ag Cy auflösen kann. Man compensirt diesen Umstand dadurch, dass man bei diesen Prüfungen so viel Silbernitrat zusetzt, dass eine deutliche Ausscheidung von Cyansilber eintritt. Ueber die Menge Kali, welches dem Bittermandelwasser zuzusetzen ist, finde ich keine Angabe. Mit einem Aequivalent Kali ist der Versuch nicht zu Ende zu führen, aber zwei Aequivalente reichen vollständig aus, auch schadet ein ziemlich grosser Ueberschuss von Kali bei stark verdünnter Lösung nichts. Stark alkalische fertigtitrirte Flüssigkeiten bräunen oder schwärzen sich durch den reducirenden Einfluss des freien Benzaldehyds nach einiger Zeit.

Auf 54 Grm. Bittermandelwasser nimmt man deshalb etwa 2 — 3 C.C. 10 procentige Kalilösung oder etwa $^1/_2$ Grm. geschmolzenes Kalihydrat. Eine Verdünnung mit ungefähr 200 C.C. Wasser ist durchaus zu empfehlen. Auf dunklem Grunde kann man dann das erste Auftreten des Opalisirens ausgezeichnet scharf beobachten und die Uebereinstimmung verschiedener Versuche hängt nur von dem aufmerksamen Experimentiren ab. Ich führe ein paar Titrirungen an, die mit demselben Bittermandelwasser, dessen Cyangehalt in den oben mitgetheilten

Digitized by Google

Wägungen zu 0,163 Proc. Cyanwasserstoff gefunden worden, angestellt sind.

54 Gramm Bittermandelwasser,
0,35 Gramm geschmolzenes Kalihydrat,
200 CC. Wasser,
16,4 CC. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 0,164 Proc. HCy.

54 Gramm Bittermandelwasser,
0,5 Gramm Kalihydrat,
200 CC. Wasser,
16,3 CC. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 0,163 Proc. HCy.

54 Gramm Bittermandelwasser,
1 Gramm Kalihydrat,
200 CC. Wasser,
16,4 CC. $^1/_{10}$ N-Silberlösung = 0,164 Proc. HCy.

Ich empfehle es, die fertigtitriten Flüssigkeiten einige Stunden stehen zu lassen, ob etwa die geringe Menge des ausgeschiedenen Cyansilbers noch wieder klar aufgelöst wird. Es handelt sich hierbei allerdings nur um wenige Cubikmillimeter der Probeflüssigkeit. — Man sieht, dass durch die Maassanalyse ebenso wie bei der freien Blausäure, so auch beim Bittermandelwasser der Cyangehalt sicher und sehr genau gefunden werden kann. Ich nehme die Aeusserung, dass die Titrirungen mit sorgfältig ausgeführten Wägungen nicht übereinstimmten, zurück, sie hatte ihren Grund in einem kleinen Irrthum, der mit der Probeflüssigkeit begangen worden, und der erst später entdeckt wurde.

Im Handel kommen verschiedene Sorten bittere Mandeln vor, die sich äusserlich besonders durch ihre Grösse unterscheiden. Die kleinen sind als *Amygd. amar. barbaric.*, die grossen als *sicilian.* oder *provincial.* bekannt. Ausserdem wird jetzt eine Teneriffa-Sorte angeboten, die aus ganz ungleich grossen Samen besteht. Ueber den Amygdalingehalt dieser verschiedenen Sorten fehlt es an genauen Angaben und einen grossen Werth haben darauf gerichtete Untersuchungen allerdings nicht. Es geht mit dieser Drogue wie mit den Chinarinden und anderen,

Digitized by Google

sie sind keine chemische Präparate, sondern ihre Beschaffenheit unterliegt wechselnden Einflüssen. Doch wird eine gewisse Beständigkeit vorausgesetzt werden können. —

Der directen Bestimmung des Amygdalins steht die Schwierigkeit, wo nicht die Unausführbarkeit der Reindarstellung ohne Verlust entgegen. Leichter und jedenfalls von ausreichend praktischem Nutzen sind Cyanbestimmungen, die ich in folgender Weise ausgeführt habe. 500 Grm. bittere Mandeln wurden möglichst vom Oel befreit, und der fünfte Theil des feingepulverten Rückstandes mit 400 CC. Wasser 24 Stunden macerirt und dann aus Glasgefässen durch hineingeleiteten Dampf destillirt, mit der Vorkehrung, dass der unverdichtet entweichende Cyanwasserstoff in ammoniakhaltig. Wasser aufgenommen wurde. Unter den oben angegebenen Cautelen wurde dann alles Cyan an Silber gebunden, und aus dem gewogenen Cyansilber der Amygdalingehalt berechnet, unter der Annahme, dass ein Aequivalent Amygdalin ein Aequivalent Cyan gebe.

1. *Amygdal. amar. sicil.* 100 Stück, etwa 50 Grm. schwer, fast kein Bruch; 100 Grm. gaben 0,8745 Grm. $AgCy$ = 3,307 Grm. Amygdalin.
2. *Amygdal. amar. Teneriffa.* 100 Stück, etwa 38 bis 40 Grm. schwer, sehr ungleich gross und viel Bruch. 100 Grm. gaben 0,7740 Grm. $AgCy$ = 2,773 Grm. Amygdalin.
3. *Amygdal. amar. barbaric.* 100 Stück, etwa 25 Grm. wiegend, gleichmässig gross, ohne Bruch. 100 Grm. gaben 0,8165 Grm. $AgCy$ = 3,004 Grm. Amygdalin

Nach Liebig geben bittere Mandeln 1,5 Proc., nach Bette 2,8 Procent Amygdalin, die obigen Ergebnisse stimmen mit der letzten Angabe sehr gut überein.

Ein Versuch zur directen Amygdalinbestimmung wurde in folgender Weise ausgeführt. Die von Oel befreiten fein gepulverten Mandeln wurden in siedendes Wasser eingetragen und etwa 10 Minuten gekocht. Diese

Digitized by Google

Lösung wurde der Dialyse unterworfen, nach den Angaben von Graham, Fresenius' Zeitschrift, Seite 269. Nach 24 Stunden wurde die klare amygdalinhaltige Flüssigkeit zur Trockne abgedampft, mit 80procentigem Weingeist ausgekocht, dieser verdunstet und der Rückstand neben Schwefelsäure ausgetrocknet. 13 Grm. sicilianische Mandeln gaben 0,4585 Grm. Amygdalin = 3,44 Proc., welches Spuren von Krystallisation zeigte, aber wohl noch nicht ganz rein war. Da ich nur diesen einen Versuch mit einem kleinen improvisirten Dialysator angestellt habe, so kann ich nicht sagen, ob die Uebereinstimmung mit der Cyanbestimmung nur eine zufällige ist. Jedenfalls ist dieses Resultat sehr ermunternd für weitere in grösserem Maassstabe auszuführende Versuche.

Hinsichtlich der *Aq. amygd. amar.* bin ich der *Pharm. bor. VII.* gegenüber, die bekanntlich in 720 Theilen einen Theil Cyanwasserstoff verlangt, der Ansicht, dass man stärkere Destillate mit Wasser, welches $^1/_6$ Alkohol enthält, bis zu diesem Punct verdünnen, dann aber durch Zerlegung des Cyanammoniums mittelst entsprechend wenig Mineralsäure die freiwillige Zersetzung des Präparats verhindern muss. Ich nenne es eine Absurdität, wenn eingeworfen wird, der Zusatz dieser Säure sei aus dem Grunde unstatthaft, weil ihn die Pharmakopöe nicht vorschreibt. Wenn es der Mühe lohnte, wäre es leicht, dieser sonderbaren Scrupulosität die Unwesentlichkeit nachzuweisen *).

*) Der Zusatz von Spuren verdünnter Schwefelsäure in den weiter oben angegebenen Verhältnissen (1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure auf 2 Unzen Bittermandelwasser) hat durchaus nichts Bedenkliches, sobald er mit Zustimmung der das Bittermandelwasser verordnenden Aerzte geschieht. H. Ludwig.

Digitized by Google

Weitere Notizen über das Melin und seine Umwandlung in Meletin;

von

W. Stein*).

In meiner letzten Arbeit**) über das Melin habe ich nachgewiesen, dass dasselbe nicht identisch mit Quercimelin ist, wie Hlasiwetz behauptet hatte, sondern sich im vollkommen trocknen Zustande von letzterem durch ein Mehr von Wasserelementen unterscheidet. Ich sprach zugleich die Vermuthung aus, dass die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Meletins und der beiden genannten Körper, sobald die Analysen des ersteren unzweifelhaft festgestellt seien, sich durch ein Hinzutreten der Elemente der Ameisensäure zu den Elementen des Melins und Quercimelins unter Austritt von den Elementen des Wassers veranschaulichen lassen.

Auf die Bemerkungen, zu welchen meine Arbeit Herrn Prof. Hlasiwetz veranlasst hat, näher einzugehen, glaube ich unterlassen zu dürfen. Ich spreche nur das Bedauern aus, dass er meine gewiss schonende Widerlegung seiner Ansichten nicht richtiger zu würdigen wusste.

Wichtiger ist es, dass unabhängig, aber mit mir zu gleicher Zeit, die Herren Zwenger und Dronke über denselben Gegenstand gearbeitet haben, und, was das Thatsächliche betrifft, zu denselben Resultaten gelangt sind wie ich***). Nur unsere Interpretationen der gewonnenen Resultate weichen von einander ab.

Sie haben sogar, was mir zu meinem Bedauern früher entgangen ist, schon vorher einen werthvollen Beleg für den von mir aufgestellten Satz geliefert, dass es eine Gruppe von natürlich vorkommenden gelben Farbstoffen gebe, welche unter einander in ähnlichen Be-

*) Vom Herrn Verfasser als Separatabdruck eingesandt. Ludwig.

**) Journ. für prakt. Chemie. LXXXV, 351 und Programm der polyt. Schule zu Dresden 1862. Vgl. d. Arch. d. Ph. Bd. CLXII, 97.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII, 145.

Digitized by Google

ziehungen stehen wie die verschiedenen Zuckerarten. Das von ihnen entdeckte Robinin *) steht nämlich zwischen Melin und Quercimelin, indem es mehr Wasserelemente als letzteres und weniger als ersteres enthält, mitten inne. Nach ihnen hat:

Melin die Formel $C^{50}H^{32}O^{34}$
Robinin..... $C^{50}H^{30}O^{32}$
Quercimelin..... $C^{50}H^{28}O^{30}$.

Ich erlaube mir daher, ihnen vorzuschlagen, dass sie demselben den Namen Robinimelin oder, weil es aus den Blüthen gewonnen wird, Anthomelin geben möchten.

Der Körper, den ich in den Blüthen von *Cornus mascula* beobachtet und seinen Reactionen nach für Melin gehalten habe, ist möglicher Weise nichts anderes als Robinin.

Leicht möglich, dass eine weitere Verschiedenheit dieser Verbindungen in der verschiedenen Gruppirung der Atome liegt, und die eine mehr, die andere weniger Saccharid enthält, worauf Zwenger und Dronke in ihrer Arbeit Rücksicht nehmen. Ich glaube jedoch, dass dies vorläufig noch nicht bewiesen ist, da ich bei gleicher Arbeit mit demselben Material sehr verschiedene Mengen von Meletin erhalten habe. Indessen giebt doch die hierüber von Rochleder, der auf diesem Gebiete der Forschung Meister ist, abgegebene Meinung der Erscheinung ein grösseres Gewicht.

Vergleicht man die Formeln, welche Zwenger und Dronke dem Melin und Quercimelin gegeben haben, mit der von ihnen für das Meletin angenommenen, so ergiebt sich, dass zwischen beiden die von mir hervorgehobene Beziehung vorhanden ist. Denn fügt man zu:

$C^{50}H^{32}O^{34}$ = Melin
die Elemente v. Ameisensäure $\frac{2\ \ 1\ \ 3}{C^{52}H^{33}O^{37}}$
= $C^{52}H^{33}O^{37}$
und zieht hiervon ab $\frac{13\ \ 13}{C^{52}H^{20}O^{24}}$ = 13 At. Wasser,
so bleiben $C^{52}H^{20}O^{24}$,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. I. 257.

Digitized by Google

d. i. zwei Atome Meletin nach der Formel $C^{26}H^{10}O^{12}$, die es von den genannten Herren erhalten hat.

Was man auch gegen die von mir zur Veranschaulichung der Beziehungen zwischen Meletin und einigen anderen Körpern angenommene Ansicht einzuwenden haben möchte, man wird ihr die aus den Resultaten der Analyse ungezwungen hervorgehende Berechtigung und die Uebersichtlichkeit nicht bestreiten können, auch wenn man nicht zugeben will, dass zugleich die Entstehungsweise des Meletins durch sie angedeutet werde. Diese Beziehungen sind sogar hervorgetreten, ungeachtet die Herren Zwenger und Dronke den fraglichen Verbindungen ganz andere Formeln beilegen als ich. In den verschiedenen Formeln liegt überhaupt der einzige Differenzpunct, der noch zu entscheiden übrig bleibt, und zwar fragt es sich, ob im Melin und Quercimelin Sauerstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen, und wie viel Kohlenstoffatome in diesem und dem Meletin angenommen werden müssen. Die erste Frage lässt sich aus den Elementaranalysen beantworten, und ihre Beantwortung ist, wie mich dünkt, nicht schwer. Die zweite muss aus den relativen Mengen der Spaltungsproducte beantwortet werden und ist schwieriger.

Die Beantwortung der ersten Frage erscheint mir leicht, weil es nur gilt, das Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu prüfen, wie es die vielen vorhandenen Analysen nachweisen. Man kann und muss dies vor allen Dingen ohne Rücksicht darauf thun, dass aus dem Melin das sauerstoffreichere Meletin durch Spaltung entsteht. Wollte man dies nicht thun, so würde man der Speculation ein grösseres Recht einräumen als den Thatsachen, was doch offenbar unstatthaft wäre.

Aus den Mittelzahlen der vorhandenen Analysen ergeben sich nun die folgenden Verhältnisszahlen:

Bornträger.	Rochleder und Hlasiwetz.
H 5,54 : O 44,16	H 5,70 : O 44,15
= 1 : 7,971.	= 1 : 7,745.

Digitized by Google

Stein (1853).	Stein (1862).
H 5,545 : O 43,608	H 5,65 : O 44,39
= 1 : 7,864	= 1 : 7,856.
Zwenger und Dronke (aus Raute).	**Zwenger und Dronke (aus Cappern).**
H 5,52 : O 45,04	H 5,425 : O 45,005
= 1 : 8,158.	= 1 : 8,295.

Man könnte glauben, die früher analysirten Producte von grünlicher Farbe seien sauerstoffärmer gewesen in Folge einer Beimengung von Phytochlor. Wäre dies aber die wahre Ursache des Sauerstoffverhältnisses, dann müssten sie nothwendig auch einen höheren Wasserstoffgehalt zeigen, und es müsste das im Jahre 1862 von mir analysirte Product, was auf das vollkommenste gereinigt war, doch eine markirte Verschiedenheit zeigen.

Um indessen hierüber alle Zweifel zu beseitigen, stellte ich nochmals nicht weniger als $^1/_2$ Pfund Melin aus chinesischen Gelbbeeren dar, löste das rohe Product in Weingeist und fällte es mit Bleiessig in fünf Portionen aus. Den dritten Bleiniederschlag zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff und analysirte das durch Ausziehen des Schwefelbleis mit Alkohol erhaltene und durch Wasser ausgefällte, rein gelbe Product.

0,218 hinterliessen keine Asche und lieferten 0,400 Kohlensäure = 0,109090 C, 0,111 Wasser = 0,012333 H; in 100 Theilen:

C 50,041
H 5,657
O 44,302

H : O = 1 : 7,831.

Da diese Analyse mit dem Mittel meiner Analysen von 1862 vollkommen übereinstimmt, so ist dadurch der Beweis geliefert, dass ich in beiden Fällen reines Material unter den Händen hatte, und ich glaubte von weiteren Analysen absehen zu dürfen. Zugleich beweisen die Resultate aber auch, dass die Zahl der Sauerstoffatome

Digitized by Google

im Melin nicht grösser sein kann als die der Wasserstoffatome.

Die von mir wiederholt gefundenen Verhältnisse stehen in Uebereinstimmung mit allen übrigen, nur die von Zwenger und Dronke weichen davon ab, indem sie ein grösseres Sauerstoffverhältniss nachweisen. Ich glaube indessen für die Abweichung die Erklärung geben zu können.

Um zu ermitteln, ob es vielleicht möglich sei, die Elemente der Ameisensäure dem Melin direct einzuverleiben und es dadurch in Meletin überzuführen, stellte ich eine grosse Zahl verschieden abgeänderter Versuche an, ohne indessen mit Sicherheit zu dem erwarteten Resultate zu gelangen. Ich machte dabei die Beobachtung, dass die Ameisensäure bei sehr kurzdauernder Berührung schon das Melin spaltet. Zum Beweise dessen führe ich die Resultate eines Versuches an, wo ich in concentrirter wässeriger Ameisensäure Melin kochend löste, das beim Erkalten wieder Abgeschiedene nach vollständigem Auswaschen der Säure in Alkohol löste und diese Lösung in verschiedenen Portionen mit Wasser fällte. Die Analysen der verschiedenen Producte führe ich unter 1, 2 und 3 an, ohne damit die Reihenfolge ihrer Ausscheidung zu bezeichnen, auf die ich nicht geachtet habe.

1) 0,250. — Asche 0,00025.

Kohlensäure 0,4495 = 0,1225908 C.
Wasser 0,107 = 0,01188 H.

2) 0,273. — Asche 0,0005.

Kohlensäure 0,520 = 0,141818 C.
Wasser 0,117 = 0,01300 H.

3) 0,101. — Asche 0,00075.

Kohlensäure 0,2175 = 0,059316 C.
Wasser 0,037 = 0,004111 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.
C	49,085	52,043	59,168
H	4,760	4,770	4,100
O	46,155	43,187	36,732.

Digitized by Google

Vergleicht man das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff in diesen Analysen mit dem wie es das Meletin zeigt, so stellt es sich wie 1 : 9, also mit letzterem gleich dar, und man könnte wohl annehmen, es seien alle drei Producte Meletin, 1 und 2 aber mit einem grösseren Wassergehalt, der bei 110° nicht entfernbar ist. Indessen erfordert dies doch noch weitere Versuche, von denen ich vorläufig absehen muss.

Bei höherer Temperatur in geschlossenen Röhren, wie später angeführt werden wird, wirkt die Ameisensäure wie Schwefelsäure. 1 Grm. Melin mit 60 Tropfen wässeriger Ameisensäure auf 110° erhitzt, lieferte nach Abzug des Ulmins 0,462 Meletin.

Die Ameisensäure besitzt überdies in bemerkbarer Weise das Vermögen, die Löslichkeit des Melins in Wasser zu vermehren und es in eine in Wasser lösliche, im Verhalten dem Farbstoffe des Strohes und der gelben Blätter ähnelnde Substanz zu verwandeln. Es erinnert dies an die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Schleimzucker, und man könnte das so veränderte Product „Schleimmelin" nennen.

Analog der Ameisensäure, nur schwächer, wirkt die Essigsäure, wie die folgenden Analysen 1 und 2 beweisen. Das Material zu denselben ist dadurch erhalten worden, dass ich in Essigsäure von circa 60 Proc. Hydratgehalt Melin kochend löste, das nach dem Erkalten anskrystallisirte in Alkohol löste und die alkoholische Lösung durch Wasser fällte.

1) 0,265. — Asche 0,0005.

Kohlensäure	0,505 =	0,137724 C.
Wasser	0,121 =	0,013444 H.

2) 0,226. — Asche 0,0005.

Kohlensäure	0,4285 =	0,116863 C.
Wasser	0,1015 =	0,011277 H.

Beide Proben waren bei 120° im trocknen Luftstrome getrocknet und zeigten daneben das Eigenthümliche, dass ihre etwas grünliche Farbe in eine rein gelbe

Digitized by Google

überging. Ihre Lösungen reducirten die alkalische Kupferlösung.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	52,069	51,823
H	5,082	5,000
O	42,847	43,177

Verhältniss von H : O = 1 : 8,4. — 1 : 8,6.

Die Essigsäure lässt also das Melin nicht unverändert auskrystallisiren, wie man früher annahm, sondern erhöht unverkennbar den Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt, d. h. sie bringt eine partielle Spaltung desselben hervor.

Daraus erklärt sich das Resultat der von mir 1852 mitgetheilten Analyse, welche Herrn Prof. Hlasiwetz, obgleich sie nur vereinzelt dastand, von einem meiner Schüler ausgeführt war, und von allen andern bis dahin bekannten abwich, zur Aufstellung seiner irrthümlichen Ansicht verleitete.

Die Herren Zwenger und Dronke haben nun ihr sonst wohl gereinigtes Material mit einer Flüssigkeit, welche Essigsäure enthielt, erhitzt, bis die Säure verdunstet war, und dies genügt, wie ich glaube, um das grössere Sauerstoffverhältniss, was sie gefunden haben, zu erklären.

Uebrigens ist ausserdem noch zu berücksichtigen, dass das Melin, namentlich, wie es scheint, im aufgelösten Zustande, gar nicht unveränderlich ist. Wenn man die alkoholischen Lösungen verdunstet, so bildet sich nach meinen Beobachtungen an den Stellen, wo ein Theil vertrocknet, eine bräunliche Substanz, auch wenn das gelöste Material sehr rein war. Wenn man andererseits die alkoholischen Lösungen mit Wasser fällt, so erhält man eine Mutterlauge, die bräunlich gefärbt ist, kein krystallinisches Melin mehr liefert, und nach dem Verdunsten einen braunen amorphen Rückstand (Schleimmelin) hinterlässt. Von verschiedenen Darstellungen zeigte derselbe die nämlichen Eigenschaften. Er war in Wasser

Digitized by Google

leicht löslich, wurde durch Schwefelsäure nicht mehr in Meletin verwandelt, reducirte Kupferoxydlösung schwach, wurde von Leimlösung gefällt, verhielt sich aber im Uebrigen wie unreines Melin. — Die folgenden Proben 1 und 2 sind von verschiedenen Darstellungen und bei 100° getrocknet.

1) 0,224. — Asche 0,030.

Kohlensäure 0,344 = 0,09381818 C.
Wasser 0,093 = 0,010333 H.

2) 0,2515. — Asche 0,007.

Kohlensäure 0,4505 = 0,12286365 C.
Wasser 0,122 = 0,012444 H.

In 100 Theilen:

	1.	2.
C	48,366	50,250
H	5,326	5,089
O	46,308	44,661

Die Beantwortung der zweiten Frage verlangt die Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der Spaltungsproducte des Melins, die jedoch vorläufig, was die Menge betrifft, noch mit einiger Unsicherheit behaftet ist.

Die folgenden Versuche, welche ich zur Beantwortung dieser Frage unternommen habe, sind in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt worden, um die Bedingungen, unter denen die Ausführung erfolgte, nicht bloss für die verschiedenen Versuche jeder Reihe gleichförmig zu haben, sondern sie überhaupt genauer bestimmen zu können.

I.

2 Röhren mit je 2 Grm. lufttrocknem Melin von 4,4 Proc. Wassergehalt bei 100°, 20 CC. Wasser und 15 Tropfen rectificirter Schwefelsäure bei 100° 5 Stunden lang erhitzt.

Gewicht des Meletins bei 100° getrocknet:

1.	2.
0,995	0,975

Von 100 Theilen wasserfreien Melins:

0,520	0,510.

Digitized by Google

II.

Drei Röhren, (1, 2, 3) enthielten je 1 Grm. lufttrocknes Melin mit einem Wassergehalt von 6,4 Proc., 20 CC. destillirtes Wasser und 1 und 2 je 5; 3 10 Tropfen rectificirte Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 5 Stunden und die Temperatur wurde auf 100° C. erhalten. Beim Oeffnen der Röhren nach dem Erkalten war eine Luftverminderung zu beobachten, die, wenigstens der Hauptsache nach, auf Rechnung der Luftverdünnung beim Zuschmelzen der Röhren zu setzen ist. Das gebildete Meletin wurde auf einem gewogenen und bei 100° getrockneten Filtrum gesammelt, ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte, bei 110° getrocknet und gewogen, hierauf in 90 proc. Weingeiste gelöst und das Filter, auf welchem ein brauner Körper (Ulmin) zurückblieb, nochmals gewogen.

Das Filtrat, welches neben dem Saccharid noch unverkennbar Meletin enthielt, wurde mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit und schliesslich theils im Vacuum, theils bei 100° abgedampft, wobei es im einen wie im anderen Falle als brauner amorpher Körper zurückblieb. Nach Abzug des Ulminrückstandes wog das erhaltene:

	1.	2.	3.
Meletin	0,439	0,438	0,449.

Bei 3 beobachtete ich zu spät erst, dass ein Glassplitter auf das Filtrum gekommen war; es ist also anzunehmen, dass die Menge des Meletins auch in diesem Versuche mit den beiden anderen übereinstimmt.

	1.	2.
Gewicht des Saccharids	0,443	0,375.

Von 3 verunglückte der Versuch.

Auf wasserfreies Melin berechnet sind die erhaltenen Mengen:

	1.	2.
von Melin.....	0,469	0,467
von Saccharid ..	0,473	0,400
	0,942	0,867.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Saccharids von 2 kann, wie man sieht, unmöglich richtig sein, obgleich ich nicht weiss, wo und wie ein Fehler dabei untergelaufen ist.

III.

Vier Röhren enthielten je 1 Grm. lufttrocknes Melin mit 5,6 Proc. Wassergehalt, eine fünfte 2 Grm. desselben und je 10 Tropfen Schwefelsäure. Der Versuch dauerte 24 Stunden, die Temperatur war 110° C. Im Uebrigen war Alles wie bei II. Gewicht des Meletins nach Abzug des Ulmins:

	1.	2.	3.	4.	5.
	0,470	0,439	0,451	0,454	0,930

Für 5 beträgt also das Gewicht pr. 1 Grm. 0,465

Gewicht des Saccharids:

	0,441	0,442	0,446	0,656	1,002

bei 5 kommen auf 1 Grm. 0,501

Auf wasserfreie Substanz berechnet:

Meletin	0,497	0,466	0,477	0,480	0,492
Saccharid .	0,467	0,468	0,472	0,694	0,530
	0,964	0,934	0,949	1,174	1,022.

IV.

Fünf Röhren mit je 1 Grm. wasserfreien Melins, im Uebrigen wie II. Die Lösung des Saccharids wurde mit essigsaurem Baryt vorsichtig ausgefällt und bei 80 — 90° abgedampft und ausgetrocknet.

	1.	2.	3.	4.	5.
Meletin	0,473	0,467	0,473	0,468	0,540
Saccharid ..	0,448	0,474	—	—	0,469
	0,921	0,941			1,009.

Nimmt man aus meinen Versuchen das Mittel mit Ausschluss der Zahlen, welche unter 0,40 und über 0,49 liegen, so erhält man für:

Meletin aus 11 Versuchen die Zahl				0,475
Saccharid aus 8	„	„	„	0,459
				0,934.

Digitized by Google

Zwenger und Dronke haben 39,24 bis 43,25 Proc. Meletin gefunden, die Menge des Saccharids ist von ihnen nicht bestimmt worden.

Es würde leicht sein, die Abweichungen der einzelnen Versuche unter einander mit dem Hinweis darauf zu erklären, dass ein Theil Meletin stets in die Lösung des Saccharids übergeht. Es folgt aber auch ein Theil Ulmin dem Meletin, wenn man, wie ich bei meinen Bestimmungen gethan, es mit Alkohol löst. Diese beiden entgegengesetzt wirkenden Fehlerquellen dürfen aber sich nahezu compensiren. Man könnte ferner denken, dass in den Fällen, wo auffallend mehr Meletin erhalten worden ist, die Spaltung nicht vollständig stattgefunden habe. Ich habe deshalb das Meletin vom Versuche 5, III., ohne es weiter zu reinigen, analysirt:

0,244; Asche unwägbar.
0,533 Kohlensäure = 59,575 Proc. C.
0,0975 Wasser = 4,439 Proc. H.

Ein durch Bleiessig gereinigtes, ungewöhnlich schön krystallisirtes Meletin hat mir folgende Zahlen geliefert:

0,2285; Asche unwägbar.
0,4985 Kohlensäure = C 59,498 Proc.
0,0760 Wasser = H 3,701 Proc.

Der Wasserstoffüberschuss von 5. III. hat seinen Grund offenbar in dem schon aus dem braunen Ansehen des Präparates erkenntlichen Gehalt an Ulmin. Die Zersetzbarkeit des Meletins selbst durch Säuren reicht endlich ebenfalls nicht hin, um die grösseren Abweichungen zu erklären. Denn 0,899 Grm. trockenes Meletin lieferten, mit 20 CC. Wasser und 10 Tropfen Schwefelsäure 12 Stunden lang erhitzt u. s. w., 0,885 bei gleicher Temperatur getrockneten Rückstand; der Verlust war also sehr unbedeutend.

Hiernach scheint es mir nicht wahrscheinlich, dass die Mehrausbeute an Meletin ihren Grund in einer unvollkommenen Spaltung oder einer theilweisen Zersetzung des Meletins habe. Ich bin vielmehr der Ansicht, dass

Digitized by Google

weder das Meletin noch ein Zucker im Melin vorgebildet existirt, so wenig als Kohlensäure und Alkohol im Zucker, aus dem sie sich bei der Gährung abscheiden, und dass deshalb bei der Zersetzung des letzteren durch vielleicht rein zufällige Umstände bald etwas mehr, bald etwas weniger davon erzeugt werden kann.

Allerdings wird unter im Wesentlichen gleichen Umständen das gestörte Gleichgewicht zwischen den Molekülen der Verbindung in gleicher Weise sich wieder herzustellen suchen, und deshalb werden der Regel nach die Mengen der einzelnen Zersetzungsproducte bei verschiedenen Versuchen nicht sehr bedeutend von einander abweichen, allein auch bedeutendere Abweichungen wird man nicht eher als in der innern Constitution der Substanz begründet ansehen können, als bis ihr Auftreten als constant für eine solche erwiesen ist.

Liefert nun aber das Melin durchschnittlich 47,5 Proc. Meletin und dieses 59,627 Proc. Kohlenstoff, so repräsentiren erstere 28,322 dieses Elementes, welche bei der Spaltung aus dem Melin austreten. Setzt man diese Kohlenstoffmenge gleich 20 Atomen, so sind die 50,041 Proc. Kohlenstoff des Melins = 36 Atomen und danach ergeben sich folgende Formeln:

für Melin..... $C^{36}H^{24}O^{24}$
„ Meletin ..... $C^{20}H^{7}O^{9}$
„ das Saccharid.. $C^{16}H^{17}O^{15}$

Die hier angenommenen Formeln empfehlen sich durch ihre Einfachheit und stehen im Einklang mit den analytischen Bestimmungen, man wird sie also wohl so lange annehmen können, bis weitere Untersuchungen die Nothwendigkeit complicirter Formeln ergeben.

In Procenten ausgedrückt würde das „Saccharid“ genannte Product enthalten müssen:

$C = 41{,}2$, $H = 7{,}3$ und $O = 51{,}5$ Proc.

und der Wasserstoff verhielte sich zum Sauerstoff wie 1 : 7. Die Analysen, welche ich mit demselben angestellt habe, zeigen ein solches Verhältniss, und zwar

Digitized by Google

die im vorigen Jahre von mir bekannt gemachten drei 1 : 6,7, 1 : 7,1 und 1 : 7,2. Die eine Analyse hatte sogar nahe die obigen Zahlen ergeben, nämlich:

Kohlenstoff.... 42,9
Wasserstoff..... 7,0
Sauerstoff..... 50,1.

Die neuerdings wieder angestellten Analysen zeigen etwas Aehnliches, nämlich

1) 0,263 (nach Abzug der 6,2 Proc. betragenden Asche)
Kohlensäure 0,398. Wasser 0,172.
2) 0,1645.
Kohlensäure 0,258. Wasser 0,114.
3) 0,144.
Kohlensäure 0,221. Wasser 0,103.
4) 0,222.
Kohlensäure 0,377. Wasser 0,142.
5) 0,2925. Asche 0,002.
Kohlensäure 0,4605. Wasser 0,1825.

	1.	2.	3.	4.	5.*)
C	41,27	42,77	41,85	46,31	43,23
H	7,26	7,70	7,94	7,10	6,93
O	51,47	49,53	50,21	46,58	49,84
H : O =	1 : 7,08	1 : 6,43	1 : 6,32	1 : 6,52	1 : 7,19

Die Abweichungen erklären sich theils durch die Schwierigkeit der Austrocknung, theils durch die Veränderlichkeit der Substanz schon bei 100° C. Im Wasser und Alkohol war das von mir dargestellte Product nicht mehr vollständig löslich, es blieb ein brauner ulminartiger Rückstand. Ich habe gefunden, dass beim Sättigen der Schwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sowohl als mit kohlensaurem Baryt etwas von den Basen in Lösung überging, was durch Kohlensäure nicht ausgefällt werden konnte. Das Spaltungsproduct ist demnach ein Gemenge

*) Diese Probe war nach Auflösung zweier Portionen durch Aether, wovon die mittlere Portion 42,185 C, 6,419 H und 51,396 O enthielt, also ein Kohlenhydrat war, durch Verdampfen der ätherischen Mutterlauge erhalten und bei 80—90° getrocknet worden.

Digitized by Google

von mehreren Stoffen, worunter einer den Charakter einer Säure besitzt. Dass darunter ein den Kohlenhydraten gleich zusammengesetzter Körper, von zuerst süssem, hintennach bitterem Geschmack sich befindet, davon habe ich bei meinen neuesten Versuchen mich überzeugt, indem ich die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt entfernte und die alkoholische Lösung der getrockneten Masse in verschiedenen Portionen durch Aether fällte.

Man könnte Zweifel gegen die Beweiskraft der angeführten Analysen erheben, indem man auf die Veränderlichkeit der Substanz hinweist. Diesem gegenüber muss aber bemerkt werden, dass die Zusammensetzung des zweiten Theiles der Spaltungsproducte im Allgemeinen schon durch die Analysen des Melins und Meletins festgestellt ist, welche nicht mehr zweifelhaft erscheinen. Die angeführten Analysen haben also im vorliegenden Falle nur den Werth eines Beweismittels zweiter Ordnung. Dessen ungeachtet konnte ich ihre Anführung nicht für überflüssig halten, weil sie einen Wasserstoffüberschuss geliefert haben, die Substanz mochte im Vacuum oder bei Zutritt der Luft aus der Lösung abgeschieden worden sein.

Zum Schlusse gestatte ich mir einer Beobachtung Erwähnung zu thun, welche mir von einem Freunde, Herrn Tempsky in Prag, den ich auf die Beziehungen der gelben und grünen Farben aufmerksam gemacht hatte, mitgetheilt wurde. Herr Tempsky besitzt nämlich ein Herbarium, in welchem 70 Jahre alte Pflanzen sich befinden, und es zeigen sich daran die Blüthen der Primulaceen blau und blaugrün geworden, während die der Ranunculaceen nur abgeblasst sind. Auch auf das Blauwerden der Mercurialis in den Herbarien machte mich derselbe aufmerksam und offenbar sind diese Erscheinungen wohl geeignet zum Ausgangspuncte für weitere Forschungen zu dienen.

Ich habe mich im Vorstehenden auf die Besprechung des Melins beschränkt und behalte mir vor, in einer

Digitized by Google

späteren Abhandlung auf das Quercimelin zurückzukommen.

Nachtrag.

Notiz über das natürliche Vorkommen des Paracarthamins.

Der Stoff, den ich in meiner letzten Arbeit als Paracarthamin bezeichnete, ist vorzugsweise durch sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien charakterisirt. Während er nämlich im neutralen Zustande grüngelb oder bräunlich gefärbt erscheint, nimmt er durch Säuren eine rothe und durch Aetzkali (auch Bleiessig) eine grüne Farbe an.

Zieht man mit Alkohol, der mit salzsaurem Gase gesättigt ist, gewöhnlichen Kork aus, so erhält man eine schön rothe Lösung, welche sich ebenso verhält, wie die Lösung von Paracarthamin. Auch die rothe Rinde von *Cornus sanguinea* wird mit alkoholischer Kalilösung bisweilen über und über, bisweilen nur an einzelnen Stellen grün, und dass das beschriebene Verhalten mit dem des Dahlienfarbstoffs übereinstimmt, fällt sofort in die Augen.

Das aus dem Pflanzengelb künstlich herstellbare Roth scheint demnach mehrfach in dem Pflanzenreiche fertig gebildet vorhanden zu sein.

Digitized by Google

II. Monatsbericht.

Unterschied von Portland-Cement und gewöhnlichem hydraulischen Kalk.

Im Portland-Cement ist der thonige Bestandtheil geschmolzen und schützt den Kalkbestandtheil mit einer Glasdecke, im gewöhnlichen hydraulischen Kalk liegt der Kalk frei. Daher zieht dieser mehr Wasser und Kohlensäure aus der Luft an als jener und verdirbt leichter. Die Engländer finden den Unterschied durch Kosten; den ätzend schmeckenden verwerfen sie, den von mildem Geschmack (der Aetzkalk ist dann von der glasigen Decke umhüllt) erkennen sie für gut. Zum Trocknen, Brennen und Mahlen von einer Tonne Portland-Cement wird etwa eine Tonne Steinkohlen verbraucht. Eine Dampfmaschine von 12 Pferdekräften kann täglich 50 Tonnen mahlen. Die Kosten einer Tonne belaufen sich noch nicht auf 2 Thlr., in Berlin wird dieselbe für $4\frac{1}{6}$ Thlr. verkauft: also über 100 Proc. Gewinn. (*Zeitschr. für Bauhandwerker — Gemeinn. Wochenschrift Nr.* 5.) *B.*

Ueber Verkieselung der Cemente.

Alle Cemente, von welcher Beschaffenheit sie auch sein mögen, haben noch grosse Uebelstände bei ihrer Verwendung. Allen diesen Uebelständen soll durch die Verkieselung abgeholfen werden, die man mittelst einer Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron (Wasserglaslösung) durch oberflächliche Anwendung einer 22- bis 23grädigen Lösung bewirkt.

Durch dieses neue und wohlfeile Verfahren — pro Quadrameter nicht mehr als 25 bis 30 Centimes kostend — erhält der Cement eine sehr grosse Härte und kann in diesem Zustande von der Luft und der Feuchtigkeit nicht angegriffen werden; auch widersteht er den härtesten Frösten, der Wirkung des Meerwassers und der Salpeterbildung; er kann ferner mit allen Farben angestrichen werden und man kann durch den kieseligen Anstrich den

Digitized by Google

von Cement hergestellten künstlichen Steinen alle Nüancen der gewöhnlichen Malerei geben, wobei man jedoch die Anwendung des Kremmserweisses (Bleiweiss) ausschliessen muss, das man sehr gut durch sogenanntes *Blanc fixe* (künstlichen feinzertheilten schwefelsauren Baryt) oder durch Zinkweiss ersetzt. (*Försters Bauztg. 1861. S. 136.*)

B.

Ueber das Einkitten der Porcellanschalen.

Zur Verwendung eines Kittes, welcher der Wärme und dem Wasserdampfe widerstehen muss oder um passende Abdampfschalen von Porcellan in den Schlussring zu befestigen, empfiehlt Ricker den Portland-Cement.

Nach demselben verfährt man am besten auf folgende Weise: man stülpt die Schale umgekehrt auf einen Träger, so dass die Handhaben des aufgelegten Messingringes frei herabhängen, verschmiert die Fuge zwischen dem untern Rand des Ringes und der Schale mit Thon und giesst alsdann von oben einen Brei ein, den man sich aus Portland-Cement und Wasser unter Zusatz von etwas Wasserglas bereitet hat, bis der Raum zwischen Ring und Schale vollständig ausgefüllt ist; alsdann streut man so lange trockenen Cement darauf, als noch aufgegenommen wird, streicht beständig mit dem Finger glatt und stellt, nachdem man mit einem feuchten Schwamme alles Ueberflüssige weggenommen, die Schale einige Tage bei Seite, worauf man sie dann zur Benutzung verwenden kann. (*N. Jahrb. der Pharm. Bd. 18. 3.*) *B.*

Kitt für Serpentingefässe.

Eine Serpentinschale, deren Boden in einem Stück weggebrochen war, kittete Hanstein auf folgende Weise. Er schmolz in einem eisernen Löffel mit Ausguss 1 Th. *Pix burgund.* und 3 Th. *Flor. sulfur.* Nachdem die Schale und das Bodenstück so heiss gemacht worden, dass der Kitt, auf die Bruchfläche gegossen, vollständig im Fluss bleiben konnte, goss er solchen auf und drückte schnell Schale und Boden fest an einander, umband den Mörser mit starker Schnur und nach vollständigem Erkalten und Abkratzen des überflüssigen Kittes, hatte die Reibschale einen ganz reinen Klang und konnte wieder wie neu verwendet werden. (*Pharm. Wochenbl.*)

B.

Digitized by Google

Weisse Glasur für Ofenkacheln

fertigt man in folgender Weise an: 100 Theile reinstes spanisches Blei und 50 Theile englisches Zinn werden in einer eisernen Pfanne unter Umrühren calcinirt; das Product wird gesiebt und dann gemahlen. Zu 100 Theilen der calcinirten Masse werden beigemischt 100 Theile Sand, etwa 16 Theile calcinirte Soda (calcinirtes reines kohlensaures Natron), 6 Theile Kochsalz, 15 Theile Mennige, worauf das Gemisch in flachen mit Kreide ausgestrichenen verglühten Thonnäpfen geschmolzen und so eine grünlichweisse Masse gewonnen wird, welche gekocht und auf das Feinste nass gemahlen zum Glasiren der verglühten Kacheln verwendet wird. — Um eine reine weisse Glasur zu erhalten, ist es durchaus nothwendig, ganz reine eisenfreie Materialien anzuwenden; eben so ist der Zusatz von Mennige erforderlich, denn ohne denselben wird zuweilen eine schwärzliche, statt einer weissen Glasur, erhalten, weil möglicherweise Zinnoxydul vorhanden sein kann, welches durch den Sauerstoff der Mennige in Zinnoxyd übergeführt und so unschädlich gemacht wird. (*Monatsbl. des Oberländ. Kunst- u. Gewerbever. — Gemeinn. Wochenschrift Nr. 5.*) *B.*

Das Amalgamiren galvanischer Zinkelemente;

von Dr. Schwarz.

Bei dieser überaus lästigen Arbeit erscheint jede kleine Erleichterung derselben wünschenswerth. Bei der gewöhnlichen Methode das Quecksilber mit dem Finger oder einem Wergbäuschchen auf der mit verdünnter Schwefelsäure angebeizten Zinkfläche zu vertheilen, ist es schwierig die Quecksilberkügelchen aufzufassen und aufzutragen, weil sie an dem Werge nicht haften. Ausserdem greift die Säure die Haut an und somit dürfte die länger dauernde Berührung mit dem Quecksilber nachtheilig wirken.

Die Amalgamation von 70 grossen ringförmigen Elementen zur Bereitung des elektrischen Lichtes gelang überraschend schnell und vollständig, indem man dieselben erst in einer Zelle mit sehr verdünnter Schwefelsäure so lange stehen liess, bis ein kräftiges Aufbrausen eintrat, und alsdann mit einer gewöhnlichen Metall-Kratzbürste, die vorher in Säure getaucht war, das in einer Schale enthaltene Quecksilber aufnahm und einrieb. Die sich rasch amalgamirenden Messingdrähte boten dem Quecksil-

Digitized by Google

ber vollständige Adhäsion und entfernten gleichzeitig durch ihre Reibung die fester sitzenden Oxydtheilchen. In wenig Stunden und mit einem sehr kleinen Aufwande von Quecksilber war die Arbeit vollendet. (*Breslauer Gewerbebl. 1862. Nr. 2.*) *Bkb.*

Metalle mit Aluminium oder dessen Legirungen zu überziehen; von Thomas Bell in Gateshead.

Der Verfasser verwendet zu diesem Zweck ein Bad bestehend aus dem Doppelchlorid von Aluminium und Natrium im wasserfreien Zustande an und erhält dies bei der Temperatur von 182° C. im geschmolzenen Zustande. Die negative Elektrode bildet das Stück von Kupfer oder sonstigem Metall, welches mit Aluminium überzogen werden soll. Als auflösliche positive Elektrode kann man Aluminium anwenden, doch ist es vortheilhafter, eine Composition von Kohle und wasserfreier Thonerde zu benutzen. Aus dieser Composition presst man Cylinder und calcinirt dieselben vor ihrer Anwendung in einem geschlossenen Behälter. Bei diesem Process wird das Chloraluminium mit dem Chlor erzeugt, welches sich durch die Wirkung des elektrischen Stromes entbindet. Sehr gut kann man ein Gemisch von Thonerde und Steinkohlentheer, geformt und calcinirt, oder aus Gas-Kokes angefertigte positive Elektroden benutzen.

Bei Anwendung einer aus Kohlenstoff mit oder ohne Zusatz von Thonerde bestehenden positiven Elektrode lösen sich während der Operation kleine Kohlenstückchen ab; um dieser Verunreinigung vorzubeugen kann man die Elektrode in ein poröses thönernes Gefäss einschliessen und dieses in das, das Doppelchlorid enthaltende Bad stellen. Auch kann man Kryolith statt des Doppelchorids verwenden, doch erfordert dies eine höhere Temperatur zum Schmelzen.

Ist eine Ablagerung des Aluminiums auf Kupfer bewirkt, so entsteht bei Anwendung einer geeigneten Temperatur, wobei sich beide Metalle verbinden, eine Veränderung der Oberfläche des Kupfers in Aluminiumbronze. (*London Journ. of arts. Januar 1862. S. 28. — Dingler's Journ. Bd. 164. Hft. 4. S. 285.*) *Bkb.*

Digitized by Google

Chemische Hülfsmittel bei Bohrungen in Stahl;

von Adolph Scheden.

Bekanntlich wendet man schon seit längerer Zeit beim Bohren von Glas Terpentinöl und noch mit mehr Erfolg Terpentinöl mit Kampfer an. Dieses Mittels hatte sich Herr Scheden beim Bohren von Stahl und Gusseisen bedient, und der Erfolg war ein sehr günstiger. Nach demselben soll jedes andere harzfreie Kohlenwasserstofföl z. B. Photogen dasselbe leisten, nur muss auch hier gehörige Rücksicht darauf genommen werden, dass nicht zu viel Oel auf ein Mal genommen wird. Die Theorie der Wirkung scheint in der Hauptsache die zu sein, dass die flüchtigen Kohlenwasserstofföle die Fähigkeit besitzen, sich mit Hülfe der durch die Reibung hervorgebrachten Wärme zwischen die zunächst liegenden einzelnen Krystallpartikelchen des Eisens oder der kieselsauren Verbindungen zu drängen, und so die Cohäsion des betreffenden Körpers zu lockern.

Ausserdem haben Bohrversuche in Stein und Fels unter Anwendung der mehrgedachten Stoffe schon die günstigsten Resultate geliefert. (*Deutsche Industiezeitung. — Dingler's Journ. Bd. 164. Hft. 5. S. 393.*) *Bkb.*

Ueber den indischen Gussstahl (Wootz).

Die Fabrikation des Wootz besteht darin, dass Stabeisen in kleine Stücke zerschroten und diese mit trockenen Holzspänen von *Cassia auriculata* und einigen grünen Blättern von *Asclepias gigantea* oder von *Convolvulus laurifolia* in kleinen Tiegeln einer entsprechenden Hitze ausgesetzt werden. Frémy erblickt in dieser Methode der Darstellung eine Bestätigung seiner Ansicht, dass der Kohlenstoff nicht das einzige stahlerzeugende Element sei, sondern dass dazu noch Stickstoff oder ein Körper gehöre, welcher den Stickstoff chemisch vertreten könne, z. B. Phosphor. Er hat nämlich gefunden, dass die Pflanzenstoffe, welche zur Erzeugung des Wootzstahls benutzt werden, viel Phosphor und Stickstoff enthalten. Die Blätter der *Asclepias*, welche reich an milchigem Safte sind, liefern den Stickstoff, das Holz der *Cassia*, dessen Asche fast ausschliesslich fast nur aus phosphorsauren Salzen besteht, den Phosphor. Auch die Natur des Stabeisens, aus welchem der Wootz bereitet wird, kann auf dessen

Digitized by Google

Güte einen Einfluss haben. Dasselbe wird nämlich stets bei sehr niedriger Temperatur erzeugt und Frémy weiss aus seinen Untersuchungen über Stahlbildung, dass solches Eisen stets sehr leicht in Stahl übergeht, weil es viel weniger mit Silicium, Schwefel und Arsenik verunreinigt ist, als Stabeisen, welches aus einem bei heissem Winde erblasenen Roheisen gemacht wird. (*Compt rend. T. 54. — Chem. Centralbl. 1862. Nr. 37.*) *B.*

Kobaltgelb.

Nach Hayes lässt sich Kobaltgelb leicht darstellen, wenn man Dämpfe von Untersalpetersäure in eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, welche etwas Kali enthält, leitet. Setzt man von Zeit zu Zeit etwas neues Kali hinzu, so wird alles Kobalt in Kobaltgelb übergeführt. (*Wagner's techn. Jahresber. 1861. — Polytechn. Centralbl. 1862. S. 1307.*) *E.*

Verfahren, Kupfer auf nassem Wege aus Erzen auszuziehen.

Das Erz wird nach P. Spence zunächst behufs der Austreibung des Schwefels und der Oxydation geröstet und dann möglichst fein zertheilt. Man bringt darauf je 5 Tonnen desselben mit einer Mischung von 5 Centner Salzsäure und dem doppelten Volum Wasser, worin 1 Centner salpetersaures Natron gelöst ist, in Berührung und lässt die Mischung in einem hölzernen Behälter 24 Stunden lang stehen. Nachher wird die Flüssigkeit abgezapft und das Kupfer durch Eisen daraus niedergeschlagen. Der Rückstand wird, nachdem er zuvor wieder calcinirt ist, noch ein Mal derselben Behandlung unterworfen. Vermöge des Gehalts der Flüssigkeit an Salpetersäure wird das Kupfer leichter und rascher als durch blosse Salzsäure ausgezogen, wogegen das Eisen nur in geringer Menge in Lösung geht. (*Rep. of pat. inv. 1861.*) *B.*

Ueber Darstellung des grünen Zinnobers.

Vogel hat eine Vorschrift zur Bereitung des grünen Zinnobers gegeben, wobei direct die Lösung des Berlinerblaus mit Umgehung eines essigsauren Eisensalzes angewendet wird. Man bereitet sich eine Lösung von Ber-

Digitized by Google

liner Blau mittelst etwas Oxalsäure in Wasser und vermischt dieselbe mit einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kali. Es färbt sich die Flüssigkeit tiefdunkelgrün und auf Zusatz einer Bleizuckerlösung entsteht ein grüner Niederschlag, welcher sich bald absetzt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen auf dem Filtrum wird er fein gepulvert und stellt nun ein gleichmässiges Pulver von schönem Grün dar. Nach dem relativen Mengenverhältnisse der 3 Lösungen, des Berlinerblaus, chromsauren Kalis und des Bleizuckers, erhält man den grünen Zinnober in den verschiedensten Nüancen, von tiefem Blaugrün bis zum hellsten Saftgrün. Um den grünen Zinnober nicht nur eisenfrei, sondern auch bleifrei herzustellen, wendet Vogel statt des Bleizuckers Barytsalze an. Man verfährt dabei wie oben angegeben, und erhält dadurch nach dem Trocknen und Pulvern einen Farbstoff in den verschiedensten Nüancen des Grüns je nach den angewandten Quantitäten der Lösungen. (*N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 18. 3.*) *B.*

Anwendung neutraler schwefligsaurer Salze bei der Zuckerfabrikation;

aus einem Briefe von Alvaro Reynoso an Dumas.

Der zweifach-schwefligsaure Kalk wird auf der Insel Cuba in grossem Maasstabe angewendet, sei es als solcher, wie er aus New-Orleans bezogen wird, sei es indem man einen Strom schwefliger Säure in den kalkhaltigen Zuckersaft leitet. Jedermann ist mit Reynosos Methode zufrieden und die Resultate sind ausgezeichnet. Anfangs verstand man dieses Salz nicht anzuwenden, man befolgte das Verfahren von Melsens, welcher darin fehlte, dass er zuviel saures schwefligsaures Salz und zuwenig Kalk verlangte, während nach Reynos'o immer in alkalisch bleibender Flüssigkeit zu operiren ist. Darin liegt die ganze Schwierigkeit und das ganze Geheimniss, um zum Ziele zu gelangen.

Der zweifach-schwefligsaure Kalk widersetzt sich 1) den Gährungen, 2) entfernt er gewisse Substanzen, 3) entfärbt er die Säfte, 4) verwandelt er gewisse Substanzen, die sonst nicht ausscheidbar sind durch Kalk, Wärme oder Kohle in leicht abscheidbare Substanzen.

(*A. Reynoso.*)

Digitized by Google

Payen erinnert daran, dass Périer und Possoz ebenfalls die neutralen schwefligsauren Salze in die Fabrikation des Rohrzuckers eingeführt haben. Auf den Rübenzucker angewendet, seien die Resultate nicht ebenso zufriedenstellend. Sie wenden schon seit 1861 $^1/_2$ bis 1 Promille des schwach alkalischen schwefligsauren Natrons an. (*Compt. rend. 6. Octbr. 1862.*)

H. Ludwig.

Anwendung der schwefligen Säure bei der Zuckerfabrikation.

Calvert theilt mit, dass er bereits vor 10 Jahren Versuche über die Anwendung der schwefligen Säure zu dem erwähnten Zwecke gemacht und sich von der Nützlichkeit des Verfahrens überzeugt habe. Er fügte zu 100 Litern Syrup, wie derselbe aus dem Kohlenfilter läuft, 2 Liter wässerige schweflige Säure, welche Menge genügt, um den Saft bis zu dem Augenblicke, wo er in die Siedepfanne kommt, vor Gährung zu bewahren. Die Färbung des Syrups während der Concentration wird unter dem Einflusse der schwefligen Säure sehr vermindert. Nach Beendigung der Concentration ist auch die Säure vollständig entwichen. Zur Darstellung der Letzteren wird Schwefel verbrannt und das Gas durch hohe und weite, mit Bimssteinstücken gefüllte hölzerne Gefässe geleitet, während Wasser von oben herabfliesst und sich sättigt. (*Compt. rend. 55. — Chem. Centralbl. 1863. 6.*)

B.

Methode zur Klärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten und Säfte und zur Wiederbelebung der in der Zuckerfabrikation benutzten Thierkohle.

Nach H. Leplay und J. Cubinier lassen sich die absorbirenden Eigenschaften der Kohle für die verschiedenartigen Stoffe in drei Classen theilen, deren Wirksamkeit von sehr verschiedener Dauer ist. Die erste Classe von Eigenschaften wirkt auf die schleimigen, stickstoffhaltigen, ammoniakalischen, übelschmeckenden und riechenden Stoffe. Die Absorptionsfähigkeit für diese Körper ist durchschnittlich in 4 Stunden erschöpft, kann aber völlig wieder hergestellt werden, indem man einen Dampfstrom durch das Filter streichen lässt. Das Vermögen, Alkalien, Kalk, Kalksalze und andere Salze aufzunehmen, soll, je nach

Digitized by Google

der Alkalität der gereinigten Säfte und Syrupe, 6 — 8 Mal so lange dauern; es wird durch Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure und Waschen mit Wasser wieder erneuert. Die dritte Classe begreift das Entfärbungsvermögen der Kohle; es soll 30 — 40 Mal so lange währen, wie die Eigenschaften der ersten Classe, und dann durch Kochen mit verdünnter Aetzlauge wieder hergestellt werden. — Durch diese Wiederbelebungsprocesse, die entweder in den Filtern selbst oder in diesen ähnlichen, besonderen Apparaten vorgenommen werden, soll die Absorptionsfähigkeit der Kohle stets wieder auf den ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden können, ohne dass sich jedoch dieselbe über diesen hinaus dadurch steigern liesse. Letzteres wollen Leplay und Cubinier durch Uebergiessen der Kohle mit verdünnter Lösung von saurem phosphorsauren Kalke erreichen, wodurch die Fähigkeit der Kohle, fremde Stoffe aufzunehmen, sehr erhöht werde und welches Verfahren sich beliebig vornehmen lasse. (*Chem. News. 1862. 3.*) *B.*

Die Hoff'schen Malzpräparate.

Wittstein macht im Nachstehenden seine Erfahrungen zum Besten resp. zur Warnung des Publicums über die Hoff'schen Malzpräparate, diesen neuesten grossartigen medicinisch-diätetischen Schwindel, bekannt.

Das Malzextract (Gesundheitsbier) ist nichts weiter als ein extractreiches Bier, stark mit Kohlensäure imprägnirt. Wittstein prüfte es hallymetrisch und fand in 1000 Gewichtstheilen:

0,5	Kohlensäure
33,5	Alkohol
94,5	Extract
871,5	Wasser
1000,0.	

Diese Zusammensetzung entspricht annähernd derjenigen der stärkeren Münchener Biere. (Bockbier und Salvatorbier).

Das aromatische Bädermalz erwies sich lediglich als grob zerquetschtes Gerstenmalz. Das Kraftbrustmalz ist etwas feiner gepulvertes und mit Anisöl aromatisirtes Gerstenmalz. (*Wittstein's Vierteljahrschrift. Bd. 11. 4.*) *B.*

Digitized by Google

Chemisches Verfahren, Getreidekörner zu enthülsen;

von Lemoine.

Es besteht in der Behandlung des Weizens, Hafers, der Gerste, der Sonnenrosensamen, der Madiasamen, der Bohnen, Linsen, Wicken, Haselnüsse, süssen Mandeln etc. in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure (z. B. 100 Kilogr. Weizen mit 15 Kilogr. HO, SO^3) 15—20 Minuten lang dauerndem Schütteln, Zusatz von Wasser, Auswaschen und Trocknen der ungelösten Körner. Die Hülsen sind aufgelöst. (*Compt. rend. 13. Octbr. 1862.*)

H. Ludwig.

Ueber den umgeschlagenen Wein.

Die rothen Weine aus dem Herault-Departement enthalten nach Bechamp im Liter selten weniger als 21 Grm. organische Substanz, meistens 22 — 25 Grm. Die Weine der geringeren Lager oder der jungen Stöcke enthalten nur noch 18 — 19 Grm. Durch das Umschlagen wird der Kaligehalt erhöht, der Extractgehalt aber nicht vermindert. Um die Veränderungen zu bestimmen, welche die näheren Bestandtheile des Weines beim Umschlagen desselben erleiden, muss man die Zusammensetzung der Extracte der gesunden Weine kennen. Pasteur hat darin Glycerin und Bernsteinsäure nachgewiesen. Bekanntlich enthalten sie ursprünglich Weinstein und vielleicht auch freie Weinsäure. Der Zucker ist ebenfalls ein constanter Bestandtheil der Weine. Endlich bleibt nach Erschöpfung des Extracts mit alkoholhaltigem Aether und hiernach mit Alkohol ein schleimiges dextrinartiges Product zurück, welches rechtsdrehend ist und durch verdünnte Schwefelsäure in Zucker übergeführt werden kann. Das chemische Kennzeichen eines umgeschlagenen Weines ist, dass er keinen Zucker mehr enthält und bei gänzlicher Verderbniss weder Glycerin noch eine in Zucker zu verwandelnde Substanz. Diese Stoffe, das Glycerin ausgenommen, finden sich als Milchsäure vor, woraus sich der Umstand erklärt, dass der Extractgehalt sich nicht ändert. Seitdem Bechamp diese Thatsachen und die Zunahme des Kalis in den umgeschlagenen Weinen constatirt hatte, erfuhr er, dass man stets das Verschwinden des Weinsteins aus den Fässern bei längerer Berührung derselben mit umgeschlagenen Weinen wahrnimmt. Das Destillationsproduct aller Weine ist sauer, aber das vom umgeschlagenen Weine ist es in einem noch höheren

Digitized by Google

Grade. Balard hat das Milchsäureferment in den umgeschlagenen Weinen gefunden. Dem Erscheinen desselben gehen ähnliche Kügelchen wie bei der Hefe vorher und wenn der ganz umgeschlagene Wein in ein weiteres Stadium der Verderbniss (die Fäulniss) übergeht, so findet man ausser dem Milchsäurefermente eine Masse Vibrionen darin.

J. Nickles führt die Erhöhung des Kaligehaltes und die Entstehung der Propionsäure nach Bechamp im umgeschlagenen Weine auf ein und dieselbe Ursache zurück. Der in den Weinfässern sich absetzende rothe Weinstein oder das doppelt-weinsaure Kali enthält nämlich alle erforderlichen Elemente zur Erzeugung sowohl des Kalis, als einer Säure von der Formel $C^6H^6O^4$, der Propionsäure oder der ihr isomeren Butteressigsäure. Die Annahme von Bechamp, dass die fragliche Säure vom Glycerin herstamme, ist eine Hypothese, welche den Ursprung des im umgeschlagenen Weine enthaltenen überschüssigen Kalis nicht erklärt, auch giebt sie keinen Aufschluss, was aus der Weinsäure wird, wenn der Weinstein in Berührung mit dem so veränderten Weine verschwindet. (*Compt. rend. T. 54. — Dinglers polyt. Journ. Bd. 166*). *B.*

Gallussäure im Bündner Rothweine; Löslichkeit des Traubenfarbstoffs.

Gallussäure ist bis jetzt in keinem Weine aufgefunden worden; Mulder hält es indess für sehr wahrscheinlich, dass sie darin vorkomme. Es ist nicht schwer, Gallussäure in den Bündner Rothweine sehr deutlich nachzuweisen. Aus 100 CC. Wein wurde die Gerbsäure mit Fischleim entfernt, dann das Filtrat mit Wasser verdünnt, bis die Farbe hell genug war, um eine Veränderung zu erkennen, jetzt Eisenchlorid zugesetzt. Es entstand eine grünbraune Färbung, die bei stärkerer Verdünnung, an der Luft stehend, allmälig violett wurde und schliesslich schwarzblaue Flocken fallen liess. Bei der Weinbereitungsmethode jener Gegend, nach welcher der junge Wein Wochen, ja Monate lang auf den Trestern offen stehen bleibt, wäre die Abwesenheit der Gerbsäure schwer zu begreifen. Scheidet man aus Wein nach Mulders Methode den blauen Traubenfarbstoff ab, was R. Th. Simler oft gethan hat, so findet man, dass dieses Traubenblau, welches in dünnen Schichten auf einem

Digitized by Google

Uhrglase schön irisirt, wie in der Traube selbst, auch in den sogenannten Fruchtäthern (wenigstens in essigsaurem und buttersaurem Aethyloxyd) etwas mit violetter, fast rein blauer Farbe löslich ist und durch Verdunsten derselben wieder im ursprünglichen Zustande erhalten werden kann. Ammoniak macht es erst grün und zerstört es dann zu einer braunen Substanz. (*Poggend. Ann. Bd. 115*). *B.*

Ueber die Darstellung eines haltbaren Lackmus-Präparates.

Das Verfahren zur Herstellung des Präparates ist nach Vogel Folgendes:

16 Grm. käufliches fein gepulvertes Lackmus werden in einem Cylinderglase mit 120 CC. kalten destillirten Wassers übergossen und 24 Stunden lang öfters umgerührt stehen gelassen. Dieser erste Auszug wird weggegossen und der Rückstand im Cylinderglase mit einer neuen Menge destillirten Wassers (120 CC.) während 24 Stunden wie angegeben behandelt. Den nun zum zweiten Male abgegossenen Auszug theilt man in zwei gleiche Theile und rührt den einen Theil mit einem in verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe um, bis dass die Farbe eben roth erscheint und setzt nun die andere blaue Flüssigkeit hinzu, wodurch eine röthlichblaue Flüssigkeit entsteht. Durch dieses Verfahren erhält man eine möglichst neutrale Lackmustinctur. Dieselbe lässt man hierauf in einer bedeckten Porcellanschale im Wasserbade ohne zu kochen verdampfen. Es bleibt eine amorphe körnige Masse zurück, welche man in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Sie löst sich im Wasser vollkommen ohne Rückstand auf und giebt je nach der Verdünnung eine hellblaue oder tiefblau gefärbte Lösung. So oft man Lackmustinctur namentlich zu Titrirversuchen gebraucht, hat man nur nöthig, ungefähr ein Stecknadelknopf grosses Stück von der abgerauchten Masse in einem Becherglase mit Wasser zu übergiessen, wodurch sogleich eine sehr brauchbare Lackmustinctur erhalten wird. Der abgerauchte Farbstoff des Lackmus erhält sich Jahre lang unverändert. (*N. Jahresb. f. Pharm. Bd. 18. 3.*)

B.

Digitized by Google

Chlorgehalt des schwedischen Filtrirpapiers.

Wittstein hat sich durch verschiedene Versuche überzeugt, dass das jetzige schwedische Filtrirpapier fast immer chlorhaltig ist; die Quelle dieser Verunreinigung sei ohne Zweifel in der Behandlung der zur Darstellung dieses Papiers verwendeten Lumpenmasse mit Chlor oder Chlorkalk zu suchen. Noch vor ein Paar Jahren war der Chlorgehalt desselben ziemlich gleich Null, denn v. Wich fand bei der Untersuchung einer bedeutenden Menge Asche dieses Papiers nur Spuren von Chlor.

Der Aschengehalt jener chlorhaltigen Papiere betrug nach Wittstein 0,468 Procent. Derselbe empfiehlt daher, das fragliche Papier vor dem Gebrauche auf Chlorgehalt zu prüfen. (*Wittsteins Vierteljahrschr. Bd. 11. 4.*) *B.*

Ueber Bereitung des Wachspapiers.

Nach A. Ricker erzielt man auf eine billige und schnelle Weise mittelst Anwendung des Bügeleisens ein gleichförmiges und schönes Wachspapier.

Als Papier wählt man am besten ein grosses Format von Druckpapier, man öffnet ein Buch desselben, legt es flach auf den Tisch, und führt, nachdem man den heissen Stahl ins Bügeleisen (Plätte) geschoben, schnell mit demselben auf dem Papier herum, während man mit der linken Hand ein Stück japanisches Wachs die Fährten des Bügeleisens begleiten lässt, indem man dasselbe dicht daran hält; ein wenig Uebung reicht hin, um die Menge des abzufliessenden Wachses zu ermessen; dasselbe dringt schnell ein und ein etwaiger Ueberfluss imprägirt sich schon dem unterliegenden Bogen, der dadurch halb zu Wachspapier wird; sobald die Ausbreitung des Wachses und das Abfliessen desselben nicht mehr schnell genug vor sich geht, wird der Stahl durch einen heisseren ersetzt und man kann sich so in einigen Stunden seinen Vorrath an Wachspapier für's ganze Jahr anfertigen. (*N. Jahrb. für Pharm. Bd. 18. 3.*) *B.*

Mittel zur Unterscheidung von Copal und Bernstein.

Napier-Draper hat gefunden, dass Cajeputöl den Copal schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auflöst. Die Lösung liefert, wenn man eine Fläche damit überzieht, einen sehr glänzenden Firniss.

Digitized by Google

Der Bernstein ist dagegen in Cajeputöl, selbst beim Siedepunct, vollkommen unlöslich. Dieser Unterschied der beiden Harze hat um so mehr Nutzen, als manche Copalsorten durch ihre äussern Eigenschaften kaum vom Bernstein zu unterscheiden sind. (*Le Technologiste, Août 1862. — Polyt. Centralbl. 1862 S. 1312.*) *E.*

Das Bleichen des Schellacks.

Mit Chlor gebleichter Schellack eignet sich nicht zur Politur auf Holzarbeiten, welche Metalleinlegungen enthalten, da letztere durch die kleinsten Mengen Chlor, welche stets am Schellack zurückbleiben, blind und unansehnlich werden.

Ein in dieser Beziehung fehlerfreies Product erhält man durch Behandeln einer weingeistigen Schellacklösung mit Thierkohle, was am zweckmässigsten folgendermaassen ausgeführt wird:

Der rohe Schellack wird in 90procentigem Weingeist aufgelöst und so viel gekörnte Knochenkohle zugesetzt, dass ein dünner Brei entsteht; dann setzt man die Mischung mehrere Tage den directen Sonnenstrahlen aus, schüttelt öfters um, und filtrirt nach völliger Bleichung durch Papier. (*Deutsche Jndustrieztg. 1862. Nr. 18. — Dingler's Journ. Bd. 164 Heft 5. S. 397.*) *Bkb.*

Ueber den Dammarharzbaum.

Einer der werthvollsten Bäume des neuseeländischen Urwaldes ist die Kauri-Fichte (*Dammara australis*). Dieser prächtige, 80 bis 120 Fuss hohe Baum liefert dem englischen Schiffsbau jährlich eine grosse Anzahl von Rundhölzern von 74 — 84 Fuss Länge, welche alle andern Fichtenhölzern vorzuziehen sind. Er liefert zugleich das unter dem Namen Dammar bekannte Harz, an welchem dieser nützliche Waldbaum so überaus reich ist, dass dasselbe sogar an Orten, wo die Kauribäume ausgerodet wurden, in ungeheuren Massen in der Erde in völlig trockenem Zustande vorgefunden wird. Das Kauri-Harz, wie es im Handel vorkommt, wird daher nicht, wie das unserer Tannen, von dem Baume selbst durch Einschnitte gewonnen, sondern muss förmlich aus der Erde gegraben werden. Die Dammar-Fichte kommt nur auf der nördlichen Insel, im nördlichen Theile derselben vor.

Digitized by Google

In Auckland wurden einzelne Stücke Kauri-Harzes gesehen, welche bis zu 100 Pfund wogen. Im Jahre 1857 wurden 2521 Tonnen (à 2000 Pfund) dieses werthvollen Harzes im Betrage von 35250 Pfund Sterling ausgeführt. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 11. Heft 4.*) *B.*

Siccatif zu Zinkanstrich.

Nach Girardin besteht das Siccatif, welches die *Société de la Vieille-Montagne* in den Handel bringt, aus

6,66 wasserfreiem schwefelsauren Manganoxyd
6,66 essigsaurem Manganoxydul
6,68 Zinkvitriol
980,00 Zinkweiss.

Von diesem Gemenge werden 2 bis 3 Procent dem Zinkweiss zugesetzt, wodurch dasselbe leicht trocken wird. (*Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie, 1861. — Polytechn. Centralbl. 1862. S. 1246.*) *E.*

Firniss für Eisen- und Stahlwaaren gegen Rost.

Das von Conte angegebene Verfahren besteht darin, dass man die Stücke, welche gefirnisst werden sollen, mit einer stark alkalischen Lauge rein putzt, sie sodann mit reinem Wasser abwäscht und mit reinem Leinenzeug abtrocknet. Man nimmt hierauf sogenannten dicken Oelfirniss, dessen Hauptbestandtheil Copal ist, und zwar den weissesten, den man haben kann und mischt zur Hälfte bis $^4/_5$ ein gut rectificirtes Terpenthinöl hinzu, je nachdem man den Metallglanz der Stücke mehr oder weniger bewahren will. Die Mischung erhält sich ohne Veränderung, wenn sie gut verschlossen ist. Bei der Anwendung dieses Firnisses nimmt man ein kleines Stück feinen ausgewaschenen Schwamm, taucht es, um das Wasser zu entfernen, in Terpentinöl, giebt darauf ein wenig Firniss in ein Gefäss, legt den Schwamm hinein bis er vollgesogen ist, und drückt ihn zwischen den Fingern, so dass nur eine ganz kleine Menge Firniss darin bleibt. In diesem Zustande fährt man damit leicht über das Stück, mit der Vorsicht, dass man nicht wieder zurückfährt, wenn die Essenz einmal verflogen ist, weil dadurch der Anstrich rauh und ungleich wird. Man lässt ihn dann an einem vor Staub geschützten Orte trocknen.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass Eisen- und Stahl-

Digitized by Google

waaren auf diese Weise behandelt, ihren Metallglanz behalten, auch wenn sie mit den Händen gerieben worden und zum täglichen Gebrauch dienen. Dieser Firniss lässt sich auch auf Kupfer anwenden, wenn man dieselbe Rücksicht beobachtet wie bei Eisen und Stahl. Man muss nur dafür sorgen, dass die Stücke nicht in dem Augenblicke gebraucht werden, wo das Kupfer eben erst geschliffen wurde. Man reinigt es und lässt es an der Luft liegen, wobei es eine dem Golde ähnliche Farbe annimmt, und kann man sie dann nach dem angegebenen Verfahren firnissen. Hierdurch ist es vor aller oxydirenden Einwirkung geschützt und behält Politur und Farbe. Physikalische Instrumente können auf diese Art überzogen, bei Experimenten, bei welchen man sich des Wassers bedient, gebraucht werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. (*Recueil de la soc. polytechn.*)

Bkb.

Ueber die Zufälle, welche bei Anwendung von Mennigkitt in Bleichereien etc. statt finden können.

Bekanntlich tritt in den gebleichten, gefärbten, gedruckten Geweben zuweilen ein Fleckigwerden während des Processes selbst ein und dieser Zufall scheint zuweilen unerklärlich. Persoz sucht nun den Grund darin, dass das Wasser oder der Wasserdampf, welcher zu obigen Industriezweigen verwandt wird, häufig durch Metallröhren geleitet werde, deren Verbindungsstücke mit Mennigkitt verbunden sind. Gewöhnlich bilden sich am Kitte solcher Verbindungsstücke Auftreibungen und es werden davon Theile fortgerissen. Gelangen diese nun in die Farbeflotte etc., so sind sie die sehr unangenehme Veranlassung zur Entstehung gedachter Flecken, wie sich Persoz durch Untersuchung solcher fleckig gewordenen Stoffe überzeugt hat. Derselbe wies Blei darin nach ohne dass dieselben mit Bleipräparaten gefärbt oder bedruckt waren. Es ist daher wünschenswerth, statt des Kittes aus Mennige einen nicht bleihaltigen Kitt zu verwenden. (*Elsner's chem.-techn. Mittheilungen d. Jahres 1860 — 1861.*)

Bkb.

Anstrich hölzerner Fussböden mit Leinölfirniss.

Nach der hier folgenden Vorschrift sind nach Ammermüller seit einer längeren Reihe von Jahren viele

Digitized by Google

Fussböden angestrichen worden, die schön ausgefallen und dauerhaft geblieben sind.

Den dazu verwendeten Leinölfirniss bereitet man, indem man Leinöl in einem eisernen Geschirr mit fein gepulvertem Braunstein über einem Kohlenfeuer unter beständigem Umrühren bis zum schwachen Rauchen des Oels erhitzt. Sobald das Oel sich dabei zu bräunen anfängt, wird es vom Feuer genommen. Auf je 6 Pfund Leinöl reicht 1 Loth Braunstein aus. Der Fussboden muss gehörig gereinigt und von allem Sand befreit und vor dem Anstriche vollkommen getrocknet werden.

Während des Anstreichens muss nun der Firniss so heiss wie möglich gehalten werden, damit er recht dünnflüssig ist, in das Holz gut eindringt und gut verrieben werden kann. Der Firniss muss daher, so lange angestrichen wird, immer auf dem Dampfapparate stehen und häufig umgerührt werden.

Man giebt dem Boden gewöhnlich drei Anstriche, welche so gleichmässig als möglich aufzutragen sind. Sobald der erste Anstrich trocken ist, ungefähr nach 24 Stunden, kann der zweite gemacht werden und eben so der dritte. Der erste Anstrich zieht sich schnell ins Holz ein, eben so der zweite, wenigstens in den weichen Holztheilen, während der harte Theil der Jahresringe früher glänzend wird. Sollten einzelne Stellen nach dem dritten Anstriche noch matt aussehen, so kann man diese noch mit einem vierten Anstrich versehen. Man kann den Anstrich mit einem wollenen Lappen oder mit einem dicken steifen Anstrichpinsel vornehmen. Letzterer hat den Vorzug der Bequemlichkeit und dass man das Oel dabei heisser halten kann.

Bei tannenen Böden sieht der Oelanstrich ohne allen Zusatz von Farbe, wenigstens von Anfang an, weniger gut aus, denn er hat das Ansehen eines eben frisch aufgewaschenen Holzbodens, was sich erst mit der Zeit durch Eintreten von Staub verliert. Es ist daher zu rathen, beim zweiten Anstriche dem Firniss so viel braune Farbe — Umbraun oder Kasseler Braun — zuzusetzen, dass der Boden eine helle Färbung wie helle Nussbaummöbel erhält. Nach dem dritten Anstriche ist es für die Haltbarkeit des Firnisses zweckmässig, den Boden ungefähr noch 8 Tage unbenutzt zu lassen, so lange nämlich, bis er nicht mehr klebt.

Hauptbedingungen für das Gelingen des Anstriches sind: 1) heisses Oel während dess Antreichens, 2) gleiches

Digitized by Google

Auftragen des Firnisses und 3) dünnes Verreiben, namentlich des dritten Anstrichs.

Man kann tannene und eichene, neue und alte Fussböden so behandeln. Bei alten Böden zeigen sich aber meistens schon beim ersten Anstriche alte Flecke als dunklere Platten. Dann muss man bei dem zweiten Aufstrich etwas mehr Farbe zusetzen, so viel, dass die Flecke möglichst verdeckt werden, wodurch freilich die Farbe des Bodens überhaupt dunkler und unfreundlicher wird. (*Würzburg. Gemeinn. Wochenschr. 1862. 25*). *B.*

Nachweisung von Mohnöl und andern trocknenden Oelen in Mandelöl oder Olivenöl.

Das Elain der nicht trocknenden Oele verwandelt sich bekanntlich durch Einwirkung von salpetriger Säure in festes Elaidin, nicht aber das Elain der trocknenden Oele. Auf dieses Verhalten hat man nun eine Prüfung der ersteren, um eine Verfälschung mit letzteren zu erkennen, gegründet, z. B. um Mohnöl in Mandelöl oder Olivenöl nachzuweisen.

Diese Prüfung wird am besten auf die Weise angestellt, dass man die aus Salpetersäure und Eisenfeilspänen entwickelte salpetrige Säure mittelst einer Glasröhre in Wasser leitet, auf welchem eine Portion des fraglichen Oels schwimmt. Ist dasselbe rein, so verwandelt es sich vollständig in eine feste Masse; andernfalls bleibt es schmierig oder ganz flüssig. (*Journ. de Med. de Br. 1862. — Wittstein's Vierteljahrschr. Bd. 11. 4.*) *B.*

Verfahren um Bienenwachs von Pflanzenwachs zu unterscheiden.

Robineaud gründet sein Verfahren zu diesem Zweck auf den Grad der Löslichkeit beider Wachssorten in rectificirtem Aether. Er verwendet dazu 1 Theil Bienenwachs und 50 Theile Aether, befördert die Lösung durch Schütteln und giebt den Inhalt nach Veränderung sämmtlicher Wachsstücken in einen voluminösen Absatz auf ein gewogenes Filter, wäscht mit kaltem Aether gründlich aus, lässt das Filter ohne Trichter zur Verdunstung des Aethers mehrere Stunden an der Luft liegen und wiegt es dann.

Der vom Aether nicht gelöste Theil betrug zuweilen

Digitized by Google

50 Proc. Bienenwachs; Pflanzenwachs so behandelt liess nur 5 Proc. Rückstand und Robineaud betrachtete diese kleine Menge bei Mischungen als nicht zu beachten. Derselbe schlägt deshalb vor, den vom Aether nicht gelösten Theil des fraglichen Wachses einfach auf Rechnung des Bienenwachses zu setzen. Unterwirft man nun 1 Grm. Wachs der Untersuchung und bleiben 0,35 Grm. ungelöst, so entsprechen diese 70 Proc. Bienenwachs und die Beimischung von Pflanzenwachs betrug 30 Proc. (*Zeitschr. f. analytische Chem. 1862. S. 115. — Dingl. Journ. Bd. 163, Hft. 1. S. 80.*)

Bkb.

Einige Anwendungen des Paraffins.

Nach A. Vogel lässt sich das Paraffin statt des Oels für Oelbäder anwenden. Abgesehen von der grössern Reinlichkeit verträgt dasselbe eine mehrmalige und lange dauernde Erhitzung bis zu 300° C., ohne wie das Oel Zersetzung zu erleiden; über 300° C. wird es unzersetzt verflüchtigt. Während das Oel nach öfterem Erhitzen schwarz und dickflüssig wird, bleibt das Paraffin constant dünnflüssig und wasserhell, so dass die im Bade befindlichen Trockenapparate immer deutlich gesehen werden können. Der niedere Schmelzpunct (45° C.) gestattet das gefahrlose Einsetzen der Glasgefässe. Die Reinigung der Apparate vom Paraffin geschieht durch Benzol.

Durch schmelzendes Paraffin gezogenes Filtrirpapier wird von concentrirter Schwefelsäure, selbst nach wochenlanger Berührung, nicht angegriffen und kann demnach das Paraffin sehr zweckmässig zur Deckung von Etiketten auf Standgefässen für Säuren und Alkalien verwendet werden. Um das Eindringen des Paraffins in das Papier zu verhindern, wodurch letzteres durchscheinend würde, ist ein Ueberzug von arabischem Gummi auf den Etiketten zu empfehlen. Nachdem dieser getrocknet ist, überstreicht man dieselben mit schmelzendem Paraffin, das bis 100° C. erhitzt werden muss, um die Schicht nicht zu dick zu erhalten.

Auch der Einwirkung der Flusssäure widersteht das Paraffin und man kann diese daher in Flaschen aufbewahren, welche an den inneren Wandungen mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen sind. Um dies zu bewerkstelligen, bringt man geschmolzenes Paraffin in die erwärmte Glasflasche, vertheilt es durch Schütteln gleich-

Digitized by Google

mässig an den Wandungen, giesst das Ueberschüssige aus und taucht nun die Flasche in kaltes Wasser.

Schwämme und Papier mit Paraffin getränkt sind den bekannten Wachspräparaten hinsichtlich der Stabilität noch vorzuziehen.

Zur Conservirung der Früchte. scheint das Paraffin auch anwendbar zu sein, so wie zur Erhaltung der Eier etc.

Professor Kobell machte den Verfasser darauf aufmerksam, das Paraffin als Schutzmitel gegen Oxydation anzuwenden. Statt daher Auflösungen eisenoxydulhaltiger Mineralien, sowie Reductionen von Eisenerzen zur Titrirung mit Chamäleon in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorzunehmen, könnte man nun diese Operationen in offener Schale ausführen, indem man zugleich einige Stücken Paraffins schmilzt und die ganze Oberfläche bedecken lässt. (*Chem. Centrbl. Nr. 9. 1862*). *B.*

Wiedergewinnung der Alkalien und Säuren, welche in Mineralölfabriken zum Reinigen der Oele benutzt worden sind; von H. Perutz.

1. Wiedergewinnung der Alkalien. Die beim Reinigen der Mineralöle angewandten Alkalien bleiben in der Blase zurück. Man verbrennt resp. glüht sie dann in einem gut ziehenden Ofen bis aller Kohlenstoff verbrannt ist und behandelt sie mit der durch den Rost gefallenen Asche wieder. Da die Alkalien nur im ätzenden Zustande anwendbar sind, beim Verbrennen aber Kohlensäure gebildet wird, welche sich mit den Alkalien verbindet, so muss die Kohlensäure auf gewöhnlichem Wege durch Kalk entfernt werden. Der Unreinheit des Kalkes wegen nimmt der Verfasser auf 53 Th. wasserfreie Soda 33 Th. Kalk und auf 1 Ctr. Soda 300 Liter Wasser und kocht dieses Gemisch unter fortwährendem Umrühren $1^1/_2$ Stunde lang. Um sicher zu sein, dass die Kohlensäure der Soda völlig entzogen wird, darf man auf 1 Ctr. nicht weniger als 250 Liter Wasser nehmen. Nach dem Kochen wird das Gemisch in ein passendes Gefäss gegeben und 1 Tag lang alle 3 Stunden gut umgerührt. Während der Nacht hat sich dann der Kalk gehörig abgesetzt und man zieht nur die klare Aetznatronlauge mittelst eines Hebers ab, kocht sie ein bis sie bei 12° R. 36° Baumé zeigt und füllt sie in gut verschliessbare, gegen den Einfluss der Luft gesicherte Gefässe. Nur Laugen von dieser Stärke eignen

Digitized by Google

sich nach Perutz zum erwähnten Zwecke, wogegen Laugen von 25° B. nicht im Stande sind die Phenylsäure, das Kreosot und Brandharz vollständig dem Oele zu entziehen. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man Mineralöl zuerst mit verdünnter, dann mit concentrirter Natronlauge behandelt. Wenn auch im ersten Falle etwas Phenylsäure gelöst wird, so bleibt doch immer ein grosser Theil zurück, welcher nur durch concentrirte Lauge entfernt werden kann.

Noch unvortheilhafter ist der Gehalt der Laugen an Kohlensäure, weshalb man grössere Mengen der Lauge wie oben angegeben hermetisch verschliessen muss. Auch ist es gut, beim Reinigen der Oele 8 Proc. frisch bereitete Kalkmilch mit anzuwenden, da die Phenylsäure mit überschüssiger Kalkmilch ein im Wasser lösliches basisches Kalksalz bildet und man gleichzeitig den Vortheil hat, dass die Laugen von einem etwaigen Kohlensäuregehalte befreit werden. Die Brandharze lösen sich gleichfalls vollkommen in kohlensäurefreien concentrirten alkalischen Laugen.

2. *Benutzung der beim Reinigen der Mineralöle erhaltenen schwefelsauren Flüssigkeiten.* Diese geschieht durch Verwendung zur Eisenvitriolfabrikation. Man bringt sie in eine mit Blei gefütterte schmiedeeiserne Pfanne, welche durch Dampf, den man bei irgend einer Operation in der Fabrik kostenlos gewinnt, erhitzt, setzt sodann nach Berechnung die nöthige Quantität alten Eisenblechs zu, wozu sich am besten eine Lösung von 1,1410 (= 18° B.) welche 20 Proc. Schwefelsäurehydrat enthält, eignet. Die äquivalente Menge Eisen wird nach der Formel FeO, SO^3 berechnet, doch setzt man bekanntlich etwas mehr Eisen zu, um fremde Metalle zu fällen und die Bildung von Oxyd zu vermindern. Die sich auf der Oberfläche sammelnden Oeltheile müssen entfernt werden. Wird kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, so filtrirt man heiss durch ein Sandfilter, wobei auch alle Unreinigkeiten, Oeltheile und schwefelsaures Eisenoxyd zurückbleiben. Durch Verdampfung des klaren Filtrats zur Krystallisation gewinnt man den grössten Theil der angewendeten Schwefelsäure in Form von Eisenvitriol wieder. (*Dingl. Journ. Bd. 163. Heft 1. S. 65*). *Bkb.*

Baumwollensamenöl.

Die verschiedenen Meinungen über den Werth des Baumwollensamenöls, welches seit Kurzem der Centner zu

Digitized by Google

9 Thlr. vielfach in den Handel gebracht worden ist, veranlassten Lipowitz, dasselbe näher zu prüfen und er hat gefunden, dass dasselbe wegen seiner guten Eigenschaften im gereinigten Zustande und wegen seiner Billigkeit sehr bald gesucht werden wird.

Das in Handel gelangende Oel hat eine tiefbraune, nur in dünnen Lagen durchscheinende Farbe. Es ist fast ganz geruchlos und der Geschmack ist milde und angenehm. Das Eigengewicht des Oels ist 0,928 bei + 15° C. und erstarrt das rohe Oel weit schwerer als das gereinigte, es wird erst unter 0° dickflüssig und bei etwa — 2 bis 3° fest. Nach Lipowitz's Versuchen ist das Oel zu den trocknenden Oelen zu zählen. Den Flüssigkeitsgrad des rohen Oels fand Lipowitz 29 bis 30 Mal geringer als den des Wassers.

Das Oel kann durch Behandlung mit den alkalischen Laugen sehr leicht von seinem färbenden Princip getrennt werden. Dieses färbende Oel verbindet sich beim Schütteln schon in der Kälte mit den Laugen, ein klares Oel von gelber Farbe scheidet sich oberhalb der braunrothen Seife ab und kann leicht getrennt werden. Je nach der vollständigen Abscheidung gewinnt man 80 bis 85 Proc. eines hellgelben, fast ganz geruchlosen und im Geschmack an feinstes Provenceröl und Mohnöl erinnernden Oeles, welches bei + 3° bis 0° C. erstarrt. Es zeigt ein specifisches Gewicht von 0,9206 und ist 17 Mal schwerflüssiger als Wasser. Diese Eigenschaften werden nicht verfehlen, dieses Oel sehr bald seiner Billigkeit wegen zu einem gesuchten Handelsartikel zu machen.

Der leicht verseifbare, 15 bis 20 Proc. des Baumwollensamenöls betragende und daraus leicht mit Säuren abscheidbare Fettantheil stellt ein braunes oder grünes Fett dar, von schwach butterartiger, dem Gänseschmalz ähnlicher Consistenz. Dasselbe wird sich eben so gut zur Maschinen- und Wagenschmiere eignen, da es selbst in der Wärme lange fliessend bleibt ohne zu verharzen, als es sich auch zur Bereitung geruchloser Natron- oder weicher Kaliseifen eignet. Dieser verseifbare Stoff ist nach Lipowitz ein Fett und kein Harz.

Lipowitz ist gern bereit, nähere Auskunft über zweckmässige Bearbeitung des Oels zu geben. (*Polyt. Int.-Bl.*) *B.*

Digitized by Google

Chinesische Mottentinctur.

In eine Quantität besten Spiritus thut man ungefähr den achten Theil Kampfer und eben so viel von der gestossenen Schale des Spanischen Pfeffers, macerirt bis der Kampfer aufgelöst ist, presst die Flüssigkeit durch Leinwand und besprengt mit derselben das aufzubewahrende Pelzwerk oder die Kleider gleichmässig, wickelt sie zusammen und schlägt sie in starke Leinwand ein. Statt des Pfeffers kann man auch gestossene Coloquinthen nehmen. (*Kühtze's Notizen. 1862. Nr. 8.*) *B.*

Chemische Untersuchung der Lopezwurzel.

Die wesentlichen Bestandtheile der Rinde der Lopezwurzel sind nach Fr. Schnitzers chemischen Untersuchung folgende:

Ein in Aether und in Alkohol leicht lösliches Harz,
" " " leicht und in Alkohol schwer lösliches Harz,
" " " nicht, aber in Alkohol leicht lösliches Harz,
Aetherisches Oel,
Bitterstoff,
Gerbestoff,
Gummi,
Zucker,
Pektin,
Stärkmehl,
Oxalsäure,
Citronensäure.

6 Unzen des lufttrockenen Holzes lieferten beim Verbrennen 18,32875 Gr. = 0,636 Procent Asche; diese fand sich in 100 zusammengesetzt aus:

32,215	Alkalien
25,275	Kalk
7,982	Magnesia
0,829	Thonerde
0,881	Eisenoxyd
3,308	Manganoxyduloxyd
0,152	Chlor
2,059	Schwefelsäure
6,777	Phosphorsäure
3,556	Kieselsäure
16,879	Kohlensäure
99,943.	

(*Wittst. Vierteljahrsschr. Bd. 11. Heft 1.*) *B.*

Digitized by Google

Chemische Untersuchung der Rinde von Atherosperma moschatum.

N. J. Zeyer theilt darüber Folgendes nach O. Bergs Nachrichten über diese südaustralische Drogue mit. Die Rinde bildet harte, schwere, ein wenig rinnenförmige oder gerollte, $1^1/_2$ bis 3 Linien dicke Stücke von verschiedener Länge und Breite. Auf der Aussenfläche erscheint sie schmutzig graubraun, theilweise mit weisslichem Flechtenanfluge bestreut und mit vorwaltenden derben, geschlängelten, in der Mittellinie gespaltenen Längsleisten versehen. Die Bruchfläche ist uneben körnig, von blassbrauner Farbe. Die Unterfläche zeigt sich dem unbewaffneten Auge eben, dunkler braun, zart gestreift. Geschmack und Geruch der Rinde sind nach Berg deutlich und ziemlich stark muscatartig; Zeyer findet jedoch, dass beide nicht rein muscatartig sind, sondern auch etwas an Sassafras erinnern.

Die Gattung *Atherosperma*, von der bis jetzt nur zwei in Neuholland einheimische Arten bekannt sind, gehört zu der Familie der Monimiaceen; die Monimiaceen sind meist aromatische, immergrüne Sträucher und Bäume.

Zeyers Untersuchung hat nun festgestellt, dass das von ihm aufgefundene Alkaloid der Rinde von *Atherosperma moschatum* als eigenthümlich betrachtet werden muss und den Namen — Atherospermin — verdient, ausserdem enthält die Rinde noch ätherisches Oel, fettes Oel, Farbstoff, Wachs, Albumin, Gummi, Zucker, Stärkmehl, Harz, eisengrünende Gerbsäure, Buttersäure und Oxalsäure. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 10. Heft 4.*) *B.*

Ueber den Saft der Frucht des Solanum Lycopersicum.

J. B. Enz's Untersuchung zufolge enthält der Saft der Frucht des *Solanum Lycopersicum* folgende Bestandtheile:

Kali, Kalk und etwas Magnesia, verbunden mit Aepfelsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, dextrinartiges Gummi, Eiweiss, Stärkmehl, Cellulose, fettige und harzige Materie, rothen Farbstoff, Zucker.

Solanin konnte in dem Safte nicht aufgefunden werden, denn dieses hsi ättech durch einen bittern, ekelhaften, im Schlunde kratzenden Geschmack verrathen müssen. Die Fruchtkerne dagegen gaben ein geistiges Extract von bitterem und scharfem Geschmack, und enthalten daher vielleicht Solanin, worüber Enz später berichten wird. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 11. 3.*) *B.*

Digitized by Google

Chemische Untersuchung der Rinde von Cedrela febrifuga.

Zu den vielen seltenen Droguen, welche heutzutage als nützliche medicinische Heilmittel aus den südöstlichen Ländern und Inseln Asiens zu uns gelangen, gehört auch die Rinde von *Cedrela febrifuga,* welche bei uns eine ziemlich unbekannte Rinde ist.

Rumph gedenkt der Rinde zuerst als eines guten Fiebermittels; später empfahlen sie Bexton und Blume gegen intermittirende und selbst typhöse Fieber; Kennedy und auch Bexton innerlich und äusserlich bei Geschwüren und Brand. Waitz nennt sie eine göttliche Rinde, durch die er mehreren Menschen das Leben gerettet habe, und wendet sie an in Form von Decoct, Tinctur und Extract.

Cedrela febrifuga Blume (*Swietenia Sureni Bl., Cedrela Toona Roxburgh*) gehört zur Familie der Meliaceen, zur V. Classe I. Ordnung des Linné'schen Systems, und ist ein 50—60 Fuss hoher und 14—15 Fuss im Umfange haltender Baum, welcher auf Java und andern sundischen Inseln vorkommt.

Das Holz des Stammes ist dem Mahagoniholze an Farbe äusserlich ähnlich, jedoch weicher.

Die Rinde, malayisch Suren genannt, wird von den jüngeren Aesten gesammelt und kommt in halb oder ganz gerollten, auch eingerollten, bis 2 Fuss und darüber langen, $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Zoll im Durchmesser haltenden, 1—2 Linien dicken Stücken zu uns.

Es liegt bis jetzt nur eine einzige Untersuchung der Rinde von Nees v. Esenbeck vor, weshalb W. Lindau sich veranlasst sah, eine neue Untersuchung der Rinde vorzunehmen. Die Untersuchung hat folgende Bestandtheile ergeben: Stärkmehl, Wachs, Oxalsäure, Citronensäure, phlobaphenartigen Körper, Bitterstoff und eisengrünende Gerbsäure. Die letztere ist vom medicinischen Standpuncte aus der wichtigste Bestandtheil. Sie nähert sich unter den bereits bekannten, eisengrünenden Gerbsäuren am meisten der Chinagerbsäure, welche zwar ein weit kleineres Aequivalent, aber (im freien Zustande) fast dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie nachstehende Uebersicht zeigt:

Digitized by Google

	Cedrelagerbsäure $= C^{34}H^{20}O^{22}$	Chinagerbsäure $= C^{14}H^{8}O^{9}$
Kohlenstoff	51,00	51,22
Wasserstoff	5,00	4,87
Sauerstoff	44,00	43,91
	100,00.	100,00.

Die Analyse der Asche zeigte folgende procentrische Zusammensetzung:

Kali	0,072	
Natron	2,716	
Chlornatrium	2,045	0,809 Na 1,236 Cl
Kalk	56,820	
Magnesia	3,114	
Eisenoxyd	0,369	
Schwefelsäure	0,922	
Phosphorsäure	1,263	
Kieselsäure	1,150	
Kohlensäure	31,250	
	99,721.	

(*Wittstein's Vierteljahrsschr. Bd. 10. Heft. 3.*) *B.*

Ueber die Gährung.

Bringt man nach Pasteur Hefe in eine zucker- und eiweisshaltige Flüssigkeit, welche gänzlich von Luft befreit worden ist, so vermehren sich die Hefenzellen und die Gährung geht vor sich; der deutlichste Beweis, dass die Hefe unter diesem Umstande leben und die Gährung in Flüssigkeiten hervorrufen kann, die vom freien Sauerstoff abgeschlossen sind. Pasteur fand ferner, dass bei Gegenwart von Luft in oder über einer mit Hefe versetzten Flüssigkeit die Bildung neuer Hefenzellen bedeutend schneller vor sich geht, als im erstgenannten Falle. Diese Hefe zeigt jedoch während ihrer Entwickelung eine sehr schwache gährungserregende Wirkung auf die zuckerhaltige Flüssigkeit, welche aber nicht energisch eintritt, wenn man dieselbe mit der letzteren unter Abschluss von Sauerstoff zusammenbringt.

Es ist Pasteur gelungen, der Hefe den Charakter als Ferment grösstentheils zu benehmen, wobei trotzdem die Hefenzellen den Sauerstoff der Luft aufnehmen und Kohlensäure abgeben, somit in gleicher Weise wie alle niedern Pflanzen vegetiren. — Diese Thatsachen bekunden, dass die Hefe mit Hülfe freien Sauerstoffs leben kann und dass durch dessen Einfluss sie sich bedeutend

Digitized by Google

entwickelt, sie also in dieser Beziehung als Analogon der andern Pflanzen zu betrachten ist. Ihre Wirkung als Ferment tritt hingegen unter diesen Umständen zurück, um dem einzigen Phänomen der Ernährung der Pflanze Platz zu machen. Es ist diesen Erscheinungen zufolge nicht unwahrscheinlich, dass die Lebensart der Pflanze sowohl bei Gegenwart als auch bei Abwesenheit freien Sauerstoffs dieselbe ist, während im letzteren Falle der zur Vegetation nöthige Sauerstoff von der gährenden Substanz geliefert wird. Pasteurs Beobachtungen zufolge würde man also in einem physiologischen Act den Ursprung der Gährung zu suchen haben. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Tom. XL. Août 1861.*) *H. Schreiner.*

Ueber die Natur der Gase,

welche von den lebenden Pflanzen während der Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter im Sonnenlichte ausgehaucht werden, sind von Boussingault Versuche angestellt worden, welche zu dem interessanten Resultate geführt haben, dass die Pflanze für 1 Volumen absorbirtes Kohlensäuregas nicht ganz 1 Volumen Sauerstoffgas aushauchen und mit diesem ein Gas, welches nicht Stickgas, sondern ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Sumpfgas ist. Das Licht ist zur Einleitung dieser Zersetzung nothwendig.

Fasst man die Geschichte der schönen Beobachtungen über die Beziehungen der Pflanze zur Atmosphäre zusammen, so findet man, dass Bonnet die Aushauchung von Gas durch die Blätter beobachtete, Priestley dieses Gas als Sauerstoffgas erkannte, Ingenhouss die Nothwendigkeit einer Mitwirkung des Sonnenlichts zur Einleitung dieser Sauerstoffentwickelung darthat und Sennebier zeigte, dass das unter diesen Umständen entwickelte Sauerstoffgas das Resultat einer Zersetzung des kohlensauren Gases sei.

Was uns zuerst frappirt, ist das Bestreben dieser Gelehrten, die Aufmerksamkeit bei dieser Untersuchung mehr auf den Gesichtspunct der Salubrität, als auf den der Pflanzenphysiologie zu lenken. Priestley verkündete seine glänzende Entdeckung mit den Worten: die Pflanzen besitzen die Fähigkeit, die Luft zu reinigen, welche durch den Athmungsprocess der Thiere verdorben worden ist. Erscheint es nun nicht sonderbar, dass beinahe 100 Jahre

Digitized by Google

später man feststellt, dieselben Blätter, welche Sauerstoffgas aushauchen, das die Atmosphäre verbessert, auch eins der schädlichsten Gase entwickeln, das man kennt, das Kohlenoxydgas? Ist es nicht erlaubt, anzunehmen, dass die Emanation dieses Gases eine der Ursachen der Insalubrität der morastigen Gegenden ist, weil gerade die Blätter der Wasserpflanzen jenes Kohlenoxyd- und Sumpfgashaltige Sauerstoffgas entwickeln? (*Boussingault, Compt. rend. 18. Novbr. 1862.*) *H. Ludwig.*

Ueber die Vorkeime der Charen.

Von den zahlreichen Beobachtern der Keimung der Charen wird allgemein angenommen, dass ihre Sporen bei der Keimung unmittelbar die Pflanze hervorbringen.

Dennoch ist diese Auffassung falsch und Pringsheim hat sicher nachgewiesen, dass die keimende Spore die junge Pflanze nicht unmittelbar hervorruft, sondern dass auch bei den Charen, wie bei den höheren Kryptogamen, bei der Keimung zuerst ein Vorkeim gebildet wird, aus welchem erst später die ersten Zweige der Pflanze durch eine normale Knospung hervorsprossen.

Dieser Nachweis des Vorkeimes bei den Charen füllt eine fühlbare Lücke in der Entwickelungsgeschichte dieser Pflanzen aus.

Die Existenz blattloser Vorgebilde, aus welchen die Zweige hervorsprossen, unterstützt die von der Bildungsgeschichte der Theile entlehnte Auffassung der Charen-Zweige als beblätterter Spross, und stellt die nahe Verwandtschaft der Charen mit den Moosen in das hellste Licht.

Ferner lässt das unerwartete Auftreten der Vorkeime bei den Charen es als ein allgemeines Gesetz erscheinen, welchem neben Farrnkräutern und Moosen der früheren Ansicht entgegen auch die Charen sich unterordnen, dass bei allen Blattpflanzen die Spore niemals unmittelbar zur Vegetationsspitze der ersten beblätterten Achse werden kann. (*Monatsb. der Akad. der Wissensch. zu Berlin. April 1862.*)

A. O.

Digitized by Google

Preisaufgabe der Hagen-Bucholz'schen Stiftung pro 1864 und 1865.

Für das Jahr 1864 und 1865 wird die frühere Preisfrage wiederholt: „über die vergleichende Prüfung einheimischer Giftpflanzen auf die wirksamen Bestandtheile von cultivirten wie natürlichen Standorten".

Die darüber sprechenden Arbeiten sind vor dem 1. August 1865 an den Oberdirector Medicinalrath Dr. Bley in Bernburg franco einzusenden und müssen mit versiegeltem *Curriculum Vitae*, Lehrzeugniss, Zeugniss des Principals oder Professors der Universität, so wie mit Motto und Devisenzettel versehen sein.

Für 1864 ist die neue Preisfrage gestellt:

„Wie wird am sichersten der Aconitgehalt in den Aconitwurzeln, so wie der Pflanze überhaupt ausgemittelt?"

Die darüber sprechenden Arbeiten sind mit Proben des Präparats versehen, unter denselben Bestimmungen wie oben an den Oberdirector Dr. Bley einzusenden vor 1. August 1864.

Preisaufgabe für die Lehrlinge.

„Ausmittelung der chemischen Bestandtheile der im Handel vorkommenden Sorten von einfachem wie doppelt-kohlensaurem Natron, so wie deren Verunreinigungen".

Die Arbeiten müssen mit Zeugniss des Principals, *Curriculum Vitae*, Motto und Devisenzettel versehen und nebst Proben des Präparats an den Oberdirector Medicinalrath Dr. Bley vor 1. August 1864 franco eingesandt werden.

Das Directorium.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXVI. Bandes zweites Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Untersuchungen über die einbasischen Säuren;

von

A. Geuther*),

Professor in Jena.

I. Essigsäure.

1. Abhandlung.

Wenn man die Formel der Essigsäure schreibt: $C^2H^2, C^2O^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.$ so hat man eine Gruppirung der Elemente, durch welche die verschiedenartigsten chemischen Beziehungen dieser Säure auf einfache, der Natur der Bestandtheile entsprechende Weise veranschaulicht werden können, eine Gruppirungsweise, welche frei ist von jedem seiner Natur nach undarstellbaren (hypothetischen) Bestandtheil. Die Formeln für die nächsten mit ihr zusammenhängenden Körper sind dann:

Neutrale Sauerstoffsalze	$C^2H^2, C^2O^2\left\{\begin{matrix}HO\\MO\end{matrix}\right.$
„ Wasserstoffsalze ...	$C^2H^2, C^2O^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO, H^3N\end{matrix}\right.$
Essigäther	$C^2H^2, C^2O^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO, C^4H^4\end{matrix}\right.$
Chlorür	$C^2H^2, C^2O^2\}HCl$
Amid	$C^2H^2, C^2O^2\}H^3N.$

*) Vom Herrn Verfasser als Separatabdruck aus den Göttinger gelehrten Anzeigen dem Unterzeichneten gütigst mitgetheilt.
H. Ludwig.

Digitized by Google

Die Essigsäure erscheint, mit dem Kohlenwasserstoff verglichen, aus dem sie durch Oxydation hervorgeht, mit dem Aethylen (im Alkohol) nämlich, als ein „Oxyäthylen". Vom Aethylen trennt sich ein Theil Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von C^2H^2; derselbe wird oxydirt zu C^2O^2 und H^2O^2: Beide Oxydationsproducte bleiben in Verbindung mit dem Rest des Kohlenwasserstoffs (C^2H^2) — ein Verhalten, das bei der Bildung der „Oxysäuren" immer vorkommt und geeignet ist die Eigenthümlichkeiten derselben zu erklären, ein Verhalten, von dem ich in einer späteren Mittheilung ausführlicher zu reden gedenke.

Wenn nun auch die Essigsäure als „Oxyäthylen" aufgeführt werden kann, so unterscheidet sie sich doch von den „Oxysäuren" dadurch, dass die in ihr, durch Oxydation entstandenen, denkbaren 2 Mgt. Wasser nur zur Hälfte durch Metalloxyde bis jetzt haben ersetzt werden können (essigsaure Salze), während dagegen in den Oxysäuren häufig sämmtliches durch Oxydation entstandene denkbare Wasser durch Metalloxyde vertreten werden kann, wie die bei ihnen mögliche dritte Reihe von Salzen, die sogen. basischen, zeigen.

Es entsteht nur die Frage, ist dieser Unterschied ein fundamentaler, gelingt es wirklich auf keine Weise jenes bis jetzt nicht ersetzte Wasser der essigsauren Salze durch andere Oxyde zu ersetzen? Um sie zu beantworten, wurden 2 essigsaure Salze der Einwirkung des Natriums unterworfen, das wasserfreie essigsaure Natron im geschmolzenen Zustande und der Essigäther. Bei der Einwirkung von Natrium auf die erstere Verbindung, die nur wenig über ihren Schmelzpunct erhitzt worden ist, findet in der That Wasserstoffentwickelung statt, allein es entstehen bei dieser Einwirkung gleich so viele secundäre Producte, dass keine Hoffnung vorhanden ist, mit Hülfe dieses Salzes zu einem Resultat zu gelangen. Es wurde deshalb das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Aethylensalz der

Digitized by Google

Essigsäure, der Essigäther, angewandt. Derselbe war auf die gewöhnliche Weise dargestellt und wiederholten Rectificationen unterworfen worden, so dass er genau den für ihn angegebenen Siedepunct (74°) zeigte. Es wurde nun in einer tubulirten Retorte, deren Hals aufrecht gestellt und mit einem Kühlapparat verbunden war, auf denselben Natriumstückchen geworfen und ein Strom trocknen Wasserstoffgases dauernd darüber geleitet. Dieselben überzogen sich sogleich unter Wasserstoffentwickelung mit einem weissen voluminösen Salze, welches sich in dem Maasse, als sie sich auflösten, vermehrte und allmälig den Essigäther in einen dichten Brei verwandelte. Nach und nach war eine geringe bräunliche Färbung des Aethers eingetreten. Ueberall, wo das Natrium darin sichtbar wurde, erschien seine Oberfläche nicht blank sondern immer mit dem im Essigäther unlöslichen Salz überzogen. Nachdem eine beträchtliche Menge des festen Productes entstanden und das Natrium verschwunden war, wurde zur Untersuchung des ersteren der Essigäther aus dem Wasserbade fast völlig abdestillirt, der bräunliche Retortenrückstand mit wasserfreiem Aether, worin der Farbstoff allein löslich war, gewaschen, abfiltrirt, das weisse Salz rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet. Die Analyse zeigte, dass es wasserfreies essigsaures Natron war. Das braun gefärbte ätherische Filtrat wurde nun im Wasserbade vom Aether und Essigäther befreit. Es blieb wenig eines braun gefärbten Oels zurück. Um davon mehr zu erhalten, wurde der vom essigsauren Natron abdestillirte Essigäther zum zweiten Male auf die nämliche Weise der Einwirkung des Natriums unterworfen. Anfangs fand wiederum über die ganze Oberfläche des Natriums die Bildung des weissen unlöslichen Salzes (unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit) statt, später jedoch hörte dieselbe auf, das Metall wurde blank, es löste sich jetzt unter Wasserstoffentwickelung vollkommen in Essigäther. Als dieser Zeitpunct eingetreten war, wurde der Essigäther wiederum abdestillirt und

Digitized by Google

von Neuem der Einwirkung des Natriums unterworfen. Jetzt löste sich dasselbe sogleich vollkommen auf, ohne Abscheidung irgend welchen Salzes und wie früher unter allmäliger Bräunung der Flüssigkeit.

Aus diesen Versuchen geht zweierlei hervor: 1) dass die anfängliche Bildung des essigsauren Natrons einer Verunreinigung des angewandten Essigäthers, trotz häufiger Rectificationen und trotz des constanten Siedepunctes von 74°, an Essigsäure und vielleicht auch an Alkohol, zuzuschreiben ist, dass reiner Essigäther ein ganz anderes Verhalten zeigt; 2) dass der letztere chemisch rein durch die bis jetzt angegebenen Weisen nicht erhalten werden kann. Der mit Natrium gereinigte Essigäther besitzt den niedrigen Siedepunct 72°,78 (corr.) —

In dem Maasse, als das Natrium verschwindet, verdickt sich die Flüssigkeit unter Bräunung und verlangsamt sich die Einwirkung so, dass man durch gelindes Erwärmen dieselbe zu befördern hat. Wenn die verbrauchte Menge des Natriums 12 Proc. vom Gewicht des angewandten Essigäthers beträgt, ist sie so langsam geworden, dass man gut thut mit dem Zusatz von Natrium aufzuhören. Man lässt nun im Wasserstrome erkalten. Der ganze Retorteninhalt erstarrt zu einer festen Krystallmasse. Durch gelindes Erwärmen, zuerst im Wasserbade, macht man sie wieder flüssig, wobei gewöhnlich wenige Krusten von essigsaurem Natron ungelöst bleiben und giesst von diesen ab durch den Tubulus die warme dick fliessende Masse in ein oder mehrere wohl getrocknete und mit guten Stöpseln verschliessbare Kochflaschen. Beim Erkalten erstarrt Alles wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche durch wiederholtes Auskochen mit wasserfreiem Aether allmälig fast völlig vom Farbstoff, der in Lösung geht, befreit werden kann. Es wird abfiltrirt, die weisse Krystallmasse rasch ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Aus dem ätherischen Filtrat, das gut verschlossen aufbewahrt werden muss, scheidet sich nach längerem

Digitized by Google

Stehen noch mehr von der Verbindung ab, mit der ebenso verfahren wird. Da dies entstandene Salz durch Wasser äusserst leicht verändert wird, so muss bei dieser Waschung und Reinigung möglichst rasch operirt werden, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten. Da dieses, vollkommen zu erreichen, nicht möglich ist, so ist auch das so erhaltene Product stets mit den durch das Wasser entstehenden Zersetzungsproducten, hauptsächlich mit essigsaurem Natron, in geringer Menge verunreinigt, welche Verunreinigung durch die Wirkung des, während des Zerschneidens von Natrium an der Luft auf seiner Oberfläche gebildeten, Natronhydrats auf den Essigäther sich noch vermehrt. Die durch die Analyse der Natriumverbindung erhaltenen Werthe müssen also nothwendig im Sinne einer Verunreinigung durch essigsaures Natron gedeutet werden. Die Analyse des über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrockneten, noch durch etwas Farbstoff gelblich gefärbten Salzes ergab 26,4 Proc. Natron im Mittel, 41,8 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Ein weisseres Salz von einer zweiten Darstellung: 24,2 Proc. Natron, 40,0 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff. Die reine Verbindung würde demnach, da das hier verunreinigende essigsaure Natron mehr Natron (37,8 Proc.) und weniger Kohlenstoff (29,3 Proc.) und Wasserstoff (3,7) Proc.) enthält, einen noch höheren Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt und einen niedrigeren Natrongehalt ergeben haben.

Die oben erwähnte Eigenschaft der Verbindung in Aether etwas löslich, und die Eigenschaft des essigsauren Natrons darin unlöslich zu sein, wurde nun benutzt, beide zu trennen. Das durch Auskochen mit Aether nach dem Erkalten im Filtrat in Form weisser verfilzter Nadeln abgeschiedene Product wurde rasch abfiltrirt, ausgepresst und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Sein Natrongehalt betrug 19,3 Proc., während der von Aether ungelöst gebliebenen Rückstandes sich auf 32,6 Proc. erhöht hatte. Die geringe Löslichkeit der Verbindung in reinem Aether aber gestattet in kurzer Zeit und bei

Digitized by Google

möglichstem Luftabschluss nicht wohl eine grössere Menge der Verbindung zu reinigen, was leichter auf folgende Weise erreicht wird. Man kocht das Salz längere Zeit mit einem Gemisch von etwa 6 Th. Aether und 1 Th. wasserfreiem Alkohol, so dass nur wenig Aether dabei verdunstet, filtrirt in einen wohl getrockneten Stöpselcylinder durch vorher getrocknete Trichter und Filter und fügt nun etwa ein gleiches Volum wasserfreien Aethers zu. Die Flüssigkeit trübt sich schwach, nach einiger Zeit sammelt sich das Trübende in Form von Flocken, die man durch rasche Filtration in einen zweiten Stöpselcylinder beseitigt. Nach und nach beginnt nun die Bildung schöner langer federartiger, von einzelnen Puncten ausgehender Nadeln der reinen Verbindung. Dieselbe wird rasch abfiltrirt, mit reinem Aether mehrmals gewaschen, rasch ausgepresst und über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet. Ihre Analyse ergab folgende Zahlen: 46,2 Proc. Kohlenstoff, 6,2 Proc. Wasserstoff und 21,9 Proc. Natron. Die Formel: $NaO, C^{12}H^9O^5$ verlangt: 47,4 Proc. Kohlenstoff, 5,9 Proc. Wasserstoff und 20,4 Proc. Natron. Erwägt man nun, dass durch den Einfluss der Feuchtigkeit der Luft während des Auspressens, während des Wägens u. s. w. eine geringe Zersetzung unter Bildung von essigsaurem Natron nothwendig statt haben musste, so unterliegt es darnach schon keinem Zweifel mehr, dass der Verbindung die erwähnte Zusammensetzung wirklich zukommt. Vollkommen wird dies aber durch die Zusammensetzung der mit Jodäthyl und Jodmethyl sich bildenden Umsetzungsproducte, bestätigt.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther treten also 2 Mgt. des letzteren in Wechselwirkung, es trennt sich davon 1 Mgt. Alkohol, welcher zur Bildung von Aether-Natron, das durch den Aether weggewaschen wird, Veranlassung giebt und in den zusammenbleibenden Rest tritt für ein Mgt. Wasserstoff 1 Mgt. Natrium ein.

$$2\left(C^2H^2, C^2O^2\right)\begin{matrix}HO\\HO, C^4H^4\end{matrix}\Big) + 2\,Na =$$

Digitized by Google

$$(NaO, C^4H^4, HO) + \left(\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NaO \\ HO, C^4H^4 \end{matrix}\Big) + 2\,H.$$

Daraus folgt somit, dass die Ersetzung jenes Wassers in den essigsauren Salzen durch Basen allerdings möglich ist, dass dabei aber Verbindungen entstehen, die von zwei Mgt. Säure sich ableiten.

Die, von der nachträglich im Waschäther entstandenen Krystallisation der Natronverbindung, durch Filtration getrennte ätherische Lösung wurde nun durch Destillation im Wasserbade vom Aether und unverändert gebliebenen Essigäther befreit, der braune feste Rückstand, der offenbar noch viel von der Natronverbindung enthielt neben dem gebildeten Aether-Natron hierauf mit Wasser zersetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat bestand, ausser aus Wasser, aus viel Alkohol und wenig Aceton, welch letzteres durch häufige fractionirte Destillation vom Alkohol getrennt, durch seinen Geruch, Siedepunct und die Analyse erkannt wurde.

Der Alkohol tritt hier als Zersetzungsproduct des Aether-Natrons sowohl, als der anderen Natronverbindung auf, das Aceton kann allein der letzteren angehören. Die braune wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, enthält ausser freiem Natron kohlensaures und essigsaures Salz, nebenbei noch wenig eines durch Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether ausziehbaren Oels und wenig einer Natronverbindung, die auf Zusatz von überschüssiger Säure unter Trübung zersetzt wird. Letztere entsteht durch einen mittelst Aether ebenfalls ausziehbaren ölförmigen Körper.

Ehe ich die Umsetzungsproducte unserer neuen Natronverbindung beschreibe, ist es der Einfachheit und des Verständnisses halber nothwendig, einen Namen dafür zu schaffen. Es versteht sich, dass, da ich kein Anhänger der Radicallehre bin, ich die von jener gebrauchten Namen nur soweit annehmen kann und um Verwirrung zu vermeiden, annehmen darf, als sie frei von Radicalbegriffen gedacht werden können. Ich glaube am besten zu verfahren, wenn ich in der systematisch-wissenschaft-

Digitized by Google

lichen Sprache das Kohlenoxyd (C^2O^2) Carbon nenne, die Kohlensäure: Carboxysäure, die Ameisensäure: Carbonsäure, die Essigsäure: Methylencarbonsäure, die Propionsäure: Aethylencarbonsäure etc., den Methylalkohol: Methylenalkohol etc. Darnach bezeichne ich unsere Natronverbindung:
$C^2H^2, C^2O^2 \left\{ \begin{matrix} NaO \\ HO, C^4H^4 \end{matrix} \right.$ als Dimethylencarbonäthylenäthernatron.

I. Einwirkung von Jodwasserstoff-Aethylen (Jodäthyl) und Jodwasserstoff-Methylen (Jodmethyl) auf Dimethylencarbonäthernatron.

Zu diesen Versuchen, sowie zu allen folgenden, wurde die ursprüngliche durch blosses Waschen mit Aether gereinigte und dann über Schwefelsäure getrocknete Natronverbindung verwandt. 1 Mgt. derselben (10 Th.) mit etwas mehr als 1 Mgt. von Jodäthyl (16 Th.) wurden in verschlossenen Röhren im Oelbade allmälig bis auf 180° erhitzt und damit circa 2 Tage fortgefahren. Die erst lockere Natronverbindung zergeht allmälig, es bildet sich viel Flüssigkeit, während das feste Salz pulverförmiger wird. Der Röhreninhalt wird nun mit Wasser geschüttelt, das feste Salz, Jodnatrium, löst sich auf, das ölige Product, welches den Farbstoff des angewandten Salzes, das überschüssig zugefügte Jodäthyl und die durch Umsetzung entstandene Verbindung enthält, wird nun durch Destillation aus dem Wasserbade vom Jodäthyl befreit und dann mit Wasser wiederholt destillirt. Der Farbstoff bleibt dabei als eine harzartige braune Masse in der Retorte, während die neue Verbindung fast farblos mit den Wasserdämpfen überdestillirt. Sie wird mit Chlorcalcium entwässert und von Neuem destillirt. Ihr Siedepunct liegt bei 195 — 196° (198° corr.) ihre Zusammensetzung wird durch die empirische Formel: $C^8H^7O^3$ ausgedrückt, wonach sie also die Elemente von 1 Mgt. Essigäther minus 1 Mgt. Wasser enthält. Ihre rationelle Formel wird, ihrer

Digitized by Google

Bildung aus der Natronverbindung zu Folge, sein müssen:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2\end{matrix}\right\rangle HO, C^4H^4 \text{ denn } \left(\left.\begin{matrix}C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2\end{matrix}\right\rangle NaO \right.\left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\rangle HO, C^4H^4\Big)$$

$$+ C^4H^4HJ = NaJ + \left.\begin{matrix}C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2\end{matrix}\right\rangle HO, C^4H^4$$

Die farblose reine Verbindung besitzt einen dumpfen eigenthümlichen ätherischen Geruch und ein spec. Gew. von 0,998 bei 12°. Sie ist etwas in Wasser löslich, in kaltem mehr, als in warmem, sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und kann mit alkalihaltigem Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Ich nenne diese Verbindung: Dimethylencarbonäthylenäther.

Wendet man anstatt des Jodwasserstoff-Aethylens, das Jodwasserstoff-Methylen an und verfährt sonst gleich, so erhält man eine ganz ähnliche Verbindung, die bei 183° (186,°8 corr.) siedet, farblos und leichter als Wasser ist, einen etwas mehr ätherischen Geruch als die vorhergehende besitzt, in ihren sonstigen Eigenschaften aber mit jener übereinstimmt. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel: $C^{14}H^{12}O^6$ ausgedrückt. Da ihre Bildung aus der Natronverbindung der Bildung der vorigen analog verläuft, so ist sie als Dimethylencarbonmethylenäther zu bezeichnen und ihre rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2\end{matrix}\right\rangle HO, C^2H^2$ zu schreiben.

Bei der Bildung dieser beiden Verbindungen aus der Natronverbindung tritt ausser sehr geringen Mengen von Essigsäureäthyl — resp. Methyläther und Jodnatrium kein anderes Product auf. Dies, so wie ihre Zusammensetzung, beweist indirect die Richtigkeit der für die Natronverbindung aufgestellten Formel.

II. Einwirkung des Ammoniaks auf Dimethylencarbonäthylenäther.

Uebergiesst man Dimethylencarbonäthylenäther in einem mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit dem 6fachen Volum mässig concentrirten Ammoniaks und

Digitized by Google

schüttelt häufig durch, so geht dasselbe allmälig (nach Verlauf von einigen Tagen) zur Hälfte in Lösung, während die andere Hälfte sich in eine schön krystallisirte, in Wasser unlösliche Verbindung verwandelt. 5 Grm. des Aethers gaben $2^1/_2$ Grm. in Wasser unlösliche Krystalle. In dem überschüssigen wässerigen Ammoniak ist ausser Alkohol nur eine Substanz gelöst, welche nach dem allmäligen Verdunsten über Schwefelsäure als prachtvoll langstrahlig krystallisirende weisse Masse zurückbleibt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich.

1. Die in Wasser unlöslichen Krystalle besitzen einen süsslich angenehm an Pfeffermünzöl erinnernden Geruch. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schmelzen bei $59^0{,}5$ zu einem farblosen Oel, das bei etwa 53^0 (manchmal aber auch bei niedriger Temperatur erst) erstarrt. Sie sind klinorhombische Tafeln, enthalten Stickstoff und besitzen die Zusammensetzung: $C^{16}H^{15}NO^4$. Sie können dreierlei sein:

1) $\left.\begin{matrix}C^2H^2, C^2O^2\\C^2H^2, C^2O^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}$ H^3N

oder 2) $\left.\begin{matrix}C^2H^2, C^2O^2\\C^2H^2, C^2O^2\\C^4H^4\end{matrix}\right\}$ C^4H^4, H^3N

oder 3) $\left.\begin{matrix}C^2H^2, C^2O^2\\C^2H^2, C^2O^2\\C^4H^4\\C^4H^4\end{matrix}\right\}$ H^3N;

d. h. entweder: 1) Dimethylencarbondiäthylenammoniak; oder 2) Aethylendimethylencarbonäthylenammoniak; oder 3) Diäthylendimethylencarbonammoniak, oder im gewöhnlichen Sprachgebrauch ausgedrückt: entweder das Diäthylamid einer Diacetsäure, oder das Aethylamid einer Aethyldiacetsäure oder das Amid einer Diäthyldiacetsäure. Welche von den 3 möglichen rationellen Formeln und Auffassungsweisen die richtige ist, das müssen weitere Versuche entscheiden.

Digitized by Google

2. Die in Wasser lösliche krystallinische Verbindung ist in reinem Zustande geruchlos, manchmal zeigt sie einen eigenthümlichen an gebrannte Cichorien erinnernden Geruch, der wahrscheinlich einem in geringer Menge, vielleicht durch die Einwirkung von Sauerstoff, aus ihr entstehenden braunen Körper zuzuschreiben ist. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus unverändert, sie schmilzt bei 90^0 und sublimirt langsam schon bei 100^0 in langen verfilzten Nadeln. Die Analyse führt zur Formel: $C^{12}H^{11}NO^4$; sie kann demnach angesehen werden:

1) als Dimethylencarbonäthylenammoniak

$$= \left.\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2 \end{matrix}\right\} C^4H^4, H^3N$$

2) als Aethylendimethylencarbonammoniak

$$= \left.\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} H^3N; \text{ d. h.}$$

1) als das Aethylamid einer Diacetsäure oder

2) als das Amid einer Aethyldiacetsäure.

Welche von beiden Auffassungsweisen die richtige ist, auch darüber können erst weitere Untersuchungen entscheiden.

Die beiden vorhergehenden Verbindungen bilden sich je zu 1 Mgt. neben 1 Mgt. Alkohol und 2 Mgt. Wasser bei der Wechselwirkung von 2 Mgt. Dimethylencarbonäthylenäther und 2 Mgt. Ammoniak nach folgendem Schema:

$$2\left(\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO, C^4H^4 \\ HO, C^4H^4 \end{matrix}\Big) + 2\,H^3N =$$

$$\left(\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4, H^3N \end{matrix}\Big) + \left(\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2 \end{matrix}\right\} C^4H^4, H^3N\Big)$$

$$+ \left(\begin{matrix} C^4H^4, HO \\ HO \end{matrix}\right) + 2\,HO.$$

Digitized by Google

III. Verhalten des Dimethylencarbonäthernatrons in der Wärme im Kohlensäurestrom.

In einem gewogenen Rohr mit ausgezogener, abwärts gerichteter Spitze, das sich in einem Luftbade befand, wurde über 8,45 Grm. der Natronverbindung unter allmäliger Erhitzung von 100^0 — 200^0 trocknes Kohlensäuregas geleitet. Es destillirten circa 2,01 Grm. einer fast ganz farblosen Flüssigkeit ab. Die im Rohr zurückgebliebene Salzmasse hatte dabei einen Verlust von 2,13 Grm. erlitten, es hatte also einfache Abdestillation statt gefunden.

1) Das Destillat.

Das ölförmige Product wurde der Rectification unterworfen, bei 70 — 80^0 ging nur ein geringer Theil vom Geruche des Essigäthers über, das Thermometer stieg rasch auf 170^0, zwischen 175^0 — 177^0 (180^0,8 corr.) destillirte der Rest bis auf wenige Tropfen farblos. Die Verbindung ist ein farbloses, im concentrirten Zustande dumpf obstartig riechendes, im verdünnten den Geruch der Erdbeeren besitzendes Oel, das auf blaues Lackmus fast ohne Wirkung ist und davon unverändert abdunstet, das in Wasser untersinkt, indem sich ein Theil davon auflöst und ersterem stark saure Reaction verleiht. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung: $C^{12}N^{10}O^6$ und es kommt ihr, da sie den obigen Eigenschaften nach sich wie eine Aetherart und nicht wie eine Säure verhält, die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2, C^2O^2 \\ C^2H^2, C^2O^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO, C^4H^4 \end{matrix}$$

d. h. sie ist Dimethylencarbonsäureäthylenäther, der Aether einer Diacetsäure.

Bei der Auflösung derselben in Wasser scheint sich ein Theil in die Dimethylencarbonsäure und Alkohol zu zersetzen, wenigstens deutet darauf hin einmal die saure Reaction des Wassers, dann aber die charakteristische Reaction, welches diese Lösung mit neutralem Eisenchlorid giebt und wodurch sie zugleich sich von einer Essigsäure-

Digitized by Google

lösung unterschieden zeigt. Es entsteht damit nämlich eine prächtig dunkelviolette Färbung. Dieselbe Reaction tritt selbst dann noch auf, wenn das saure Wasser mit Natron im Ueberschuss gekocht und dann mit Salzsäure wieder neutralisirt worden ist, was auf eine grosse Beständigkeit der Salze schliessen lässt. Versuche in dieser Richtung werden erst eine nähere Kenntniss derselben bringen können.

2) Der Rückstand.

Der bräunlich aussehende Rückstand im Rohr löst sich volkommen in Wasser, er enthält kohlensaures Natron, den vom angewandten Salz herrührenden Farbstoff und das Natronsalz einer neuen Säure. Durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Aether kann man einen Theil des Farbstoffs entfernen. Versetzt man nun die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich eine krystallinische Substanz ab, die durch Schütteln mit Aether von demselben gelöst wird und nach dem Abdampfen desselben in noch braun gefärbten schönen nadelförmigen Krystallen, die ausserordentlich leicht in Aether löslich sind, zurückbleibt. Diese Säure habe ich ihrer Zusammensetzung nach noch nicht untersucht; weiss von ihr aber, dass sie leicht schmelzbar ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen Nadeln sublimirt, aber erst über 190° siedet.

IV. Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoffgas auf Dimethylencarbonäthernatron.

Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über die in einer, mit abwärts gebogener Spitze versehenen, Röhre befindliche Natronverbindung, so erwärmt sich dieselbe unter vollständiger Absorption des Gases und es entsteht eine Flüssigkeit, welche durch gelinde Wärme im Salzsäurestrom vom gebildeten Kochsalz abdestillirt wurde. Dieselbe hat Chlorwasserstoff absorbirt und raucht wohl deshalb an der Luft, vielleicht auch weil sie geringe Mengen

Digitized by Google

Chloracetyl enthält. Sie fängt, der Destillation unterworfen, unter Ausgabe von viel Chlorwasserstoff früh an zu sieden, gegen 80° bleibt das Thermometer etwas constant, dann steigt es wieder rascher bis gegen 170°. Bei 200° ist alles bis auf eine braune Masse überdestillirt. Durch Waschen des Gesammtdestillats mit Wasser wurde die Salzsäure entfernt, dasselbe hierauf mit Chlorcalcium entwässert und wiederholten Fractionen unterworfen. Dabei zeigte sich, dass es aus drei Producten, den nämlichen, die bei der Erhitzung des Dimethylencarbonäthernatrons im Kohlensäurestrom aufgetreten sind, nämlich aus Essigäther (der hier in reichlicherer Menge auftritt), aus Dimethylencarbonsäureäther und, soviel sich ohne Analyse Bestimmtes aus dem ganz gleichen Verhalten schliessen lässt, aus der festen, flüchtigen über 190° destillirenden Säure. Die beiden ersten Producte wurden nicht bloss an ihren Siedepuncten und ihren anderen Eigenschaften, sondern auch durch die Analyse als solche erkannt.

Der im Rohr bleibende Rückstand ist etwas grau gefärbtes, sonst reines Chlornatrium, so dass, wie quantitative Versuche gezeigt haben, diese Behandlungsweise der Natronverbindung zur Bestimmung ihres Natriumgehalts benutzt werden kann.

Auf analoge Weise, wie der Essigäther, soll nun auch der Ameisensäureäther behandelt werden.

Schliesslich kann ich nicht umhin, der Hülfe dankend zu erwähnen, die Herr Stud. Alsberg mir bei diesen Versuchen geleistet hat.

Digitized by Google

Ueber Hexylverbindungen;

von

Erlenmeyer und Wanklyn.

Als wir gerade mit der ausführlichen Untersuchung des aus Mannit gewonnenen Hexyljodürs und seiner Derivate beschäftigt waren, kam uns eine Abhandlung, S. 287, von A. Wurtz „Ueber die Hydrate der Kohlenwasserstoffe“ zu Gesicht, welche es uns als zweckmässig erscheinen lässt, unsere bis hierher erhaltenen Resultate schon jetzt vor Beendigung unserer Arbeit zu veröffentlichen.

1. *Hexyljodür.*

Das unmittelbare Product*) der Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Mannit stellt nach der Reinigung von Jod eine olivengrüne Flüssigkeit dar, aus welcher sich bei längerem Stehen feste Krusten von brauner Farbe absetzen, die nur wenig an Alkohol abgeben. Die abgegossene Flüssigkeit hat ihre Farbe fast nicht geändert. Die Analyse dieses rohen mit geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten Jodürs ergab 35,01 Kohlenstoff statt 33,96 und 58,50 Jod statt 59,91.

Dasselbe wurde dann zu destilliren versucht. Es zeigte sich aber sogleich beim Erwärmen, ehe Sieden eintrat, Zersetzung unter Entwickelung von Jod und Jodwasserstoff. Es wurde deshalb Wasser zugesetzt und in

*) Die genauere Darstellungsweise des Hexyljodürs wurde am 7. März 1862 dem naturhist.-med. Verein zu Heidelberg mitgetheilt: „Es zeigte sich, dass man fast die theoretische Menge von Hexyljodür erhält, wenn man 24 Grm. Mannit (es ist nicht gut mehr anzuwenden, weil sonst theilweise Verkohlung eintritt) mit 300 C.C. Jodwasserstoffsäure von 126° Siedepunct in einem raschen Kohlensäurestrom der Destillation unterwirft. Das Destillat, welches in etwa einer Stunde übergegangen ist, bildet zwei dunkle Schichten, von denen die untere, aus rohem, fast schwarz erscheinendem Hexyljodür besteht.“

Digitized by Google

einem Salzbade von 110°, während ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet wurde, erhitzt. Das Destillat bestand aus Wasser und vollkommen farblosem Jodür. Bei einer zweiten Operation wurde die Reinigung in der Weise vorgenommen, dass durch das rohe Jodür in einer Retorte ein Strom von Wasserdampf hindurchgeleitet wurde. Die Destillation verlief so weit rascher und mit geringerem Verlust. Das erhaltene Jodür wurde mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt.

Angewandte Substanz	0,4102	0,3878
	Kohlenstoff	Wasserstoff*)	Jod**)
gefunden.....	34,03	6,19	59,87
berechnet.....	33,96	6,13	59,91

für die Formel $C^{12}H^{13}J$.

Aus diesen Resultaten geht wohl unzweifelhaft hervor, dass das directe Product der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit die Zusammensetzung $C^{12}H^{13}J$ besitzt und ein homogener Körper ist, d. h. nicht ein Gemenge verschiedener Jodüre mit geringerem Kohlenstoffgehalt als C^{12} darstellt.

Das specifische Gewicht dieses reinen Jodürs wurde bei 0° bezogen auf Wasser bei 4° = 1,4447, bei 50° = 1,3812 gefunden. Dies entspricht einem Ausdehnungscoefficienten für 50° von 0,0460 (ungefähr $^1/_4$ der Gase). Unsere früheren Angaben über das spec. Gewicht in den Verhandlungen des naturh.-med. Vereins zu Heidelberg sind die folgenden:

Das spec. Gewicht dieser stark lichtbrechenden Flüssigkeit wurde bei 0° = 1,4396 und bei 79° = 1,3348 gefunden.

*) Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit chromsaurem Bleioxyd und doppeltchromsaurem Kali mit vorgelegtem Kupfer ausgeführt.

**) Die Jodbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Jodür mit einer Lösung von Natriumalkoholat einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohre bei 100° erhitzt, und dass, nachdem Alkohol und die kohlenstoffhaltigen Zersetzungsproducte abdetillirt waren, aus dem Rückstande das Jod mit Silber auf gewöhnliche Weise gefällt und bestimmt wurde.

Digitized by Google

Der Siedepunct wurde bei 753 Mm. Druck zu 167,5 corrigirt gefunden. Während der Destillation trat eine schwache Färbung in Folge von geringer Zersetzung ein.

Um eine ungefähre Vorstellung von der Zersetzbarkeit des Jodürs in höherer Temperatur zu haben, wurden 16,5 Grm. bei 165° im Oelbade in einem langsamen Strom von Kohlensäure erhitzt, bis noch 9,2 Grm. zurückgeblieben waren. Dieser Rückstand war von freiem Jod gefärbt, zeigte einen corrigirten Siedepunct von 167° und ein spec. Gewicht von 1,4639 bei 0°.

Ferner wurde eine kleine Menge von Hexyljodür in einem zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 230° erhitzt. Es wurde etwas Jod in Freiheit gesetzt, aber kein Gas gebildet und der mit saurem schwefligsauren Natron gereinigte Röhreninhalt schien fast unverändertes Jodür zu sein.

Unsere früheren den Siedepunct betreffende Angaben sind die folgenden:

„Die Flüssigkeit begann bei 158° zu destilliren, das Thermometer stieg auf 167°, und als das Destillationsgefäss trocken war, zeigte das Thermometer 170°."

Bezüglich der Löslichkeit des Jodürs machten wir vorläufig folgende Erfahrungen: In Aether löst es sich in allen Verhältnissen, von absolutem Alkohol verlangt es mehr als sein gleiches Volum. Wenig Wasser verringert das Lösungsvermögen des Alkohols sehr bedeutend, so dass das Jodür in sehr verdünntem Alkohol fast unlöslich ist.

Chemisches Verhalten des Hexyljodürs.

Weingeistige Kalilösung. Die am meisten in die Augen springende Zersetzung des Jodürs, welche, wie wir schon bei unserer ersten Mittheilung über dasselbe angaben, mit der grössten Leichtigkeit statt findet, ist die, welche es beim Behandeln mit weingeistiger Kalihydratlösung erleidet. Wenn man Hexyljodür mit

Digitized by Google

einer solchen Lösung nur kurze Zeit bei 100° in Berührung lässt, so wird es, wenn man eine zur Lösung hinreichende Menge von Alkohol angewendet hat, unter Abscheidung von Jodkalium in Hexylen zersetzt. Es scheinen hierbei noch verschiedene Nebenproducte aufzutreten, und wir sind im Augenblick mit der Bestimmung derselben bei Auwendung einer grösseren Menge von Jodür beschäftigt. Die Resultate, welche dabei erhalten werden, sollen später mitgetheilt werden. (Natriumalkoholat wirkt ebenso.)

Bei einem Versuch wurden von 29 Grm. Jodür 5,5 Grm. trocknes Hexylen erhalten. Wenn bei der Zersetzung das Hexylen einziges Product wäre, so hätten 11,49 Grm. erhalten werden müssen.

Wasser. Ungefähr gleiche Volumen Wasser und Hexyljodür wurden im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 190° bis 200° erhitzt. Die wässerige Flüssigkeit lieferte mit essigsaurem Bleioxyd einen bedeutenden Niederschlag von Jodblei und die ölige Flüssigkeit zeigte sich bestehend aus Hexylen und noch unzersetztem Jodür.

Essigsäure. Fast absoluter Eisessig (4 Vol.) löste Hexyljodür (1 Vol.) zu einer vollständig homogenen Flüssigkeit auf; diese Lösung im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 160° erhitzt, erlitt keine bemerkbare Veränderung.

Essigsaures Bleioxyd. Zu einer Lösung des Hexyljodürs in Essigsäure wurde Bleizucker hinzugesetzt und in einer Retorte erhitzt. Es schied sich viel Jodblei aus, aber es bildet sich kein Essigäther. Das einzige bis jetzt bestimmt erkannte Product war Hexylen.

Quecksilber wirkte in einem zugeschmolzenen Rohr im Sonnenlicht sogleich auf Hexyljodür ein, es bildete sich viel Jodquecksilber und eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 70° siedete. Gas wurde nicht erzeugt. Die Reaction verlief wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$2\,(C^{12}H^{13}J) + 2\,Hg = 2\,HgJ + C^{12}H^{12} + C^{12}H^{14}.$$

Digitized by Google

Natrium schien schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Hexyljodür zu wirken, es bildete sich um das Metall eine blaue Kruste. Im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr erhitzt ging die Reaction weiter. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein brennbares Gas (wahrscheinlich Wasserstoff). Die vorhandene Flüssigkeit enthielt einen bei ungefähr 70° siedenden Theil und unzersetztes Jodür. Ein anderes Product wurde nicht nachgewiesen. Wahrscheinlich verliefen zwei Reactionen neben einander her:

1) $(C^{12}H^{13}J)^2 + Na^2 = C^{12}H^{12} + C^{12}H^{14} + (NaJ)^2$

2) $(C^{12}H^{13}J)^2 + Na^2 = (C^{12}H^{12})^2 + H^2 + (NaJ)^2$.

Denn die Fraction 70° wurde nur zum Theil von Schwefelsäure aufgenommen und der unlösliche Theil zeigte unzweifelhaft den Geruch des Hexylhydrürs.

Oxalsaures Silberoxyd in lufttrockenem Zustande 1) ohne Zusatz: 7,5 Grm. und 9,2 Grm. reines Hexyljodür wurden im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit erhitzt. Es bildete sich Jodsilber. Die Flüssigkeit im Wasserbade destillirt, lieferte 1,1 Grm. Product vom Siedepunct und Geruch des Hexylens, welches heftig auf Brom wirkte und von Schwefelsäure aufgenommen wurde, indem es Hexylalkohol lieferte. (Siehe unten bei Hexylen.) Der Rückstand in der Röhre wurde mit Wasser gemischt und über freier Flamme destillirt. Es ging anfangs mit den Wasserdämpfen noch etwas Hexylen über und zuletzt liess sich deutlich der Geruch des Hexylalkohols erkennen. Es scheint sonach etwas oxalsaurer Hexyläther gebildet worden zu sein. Es ist noch zu bemerken, dass die wässerige Flüssigkeit vor der Destillation eine stark saure Reaction zeigte und mit Chlorcalcium einen bedeutenden Niederschlag lieferte. 2) Unter Zusatz von Wasser. 20 Grm. rohes Jodür wurden mit 15 Grm. oxalsaurem Silberoxyd und etwas Wasser bei 100° erhitzt, es bildete sich Jodsilber und aus dem Destillat wurden 5 Grm. reines Hexylen und ein höher als dieses siedender Theil von dem Geruch des Hexylalkohols gewonnen, aus dem Rückstande krystallisirte Oxalsäure. 3) Unter Zusatz von

Digitized by Google

Aether. 12,5 Grm. rohes Jodür wurden mit 10 Grm. oxalsaurem Silberoxyd und 25 Grm. Aether im Wasserbade mit aufsteigendem Kühlrohr erhitzt. Es bildete sich sehr langsam Jodsilber und blieb sehr viel Hexyljodür unzersetzt. Im Destillat konnte mit Sicherheit nur Hexylen nachgewiesen werden. Es muss bemerkt werden, dass die beiden letzten Versuche früher angestellt wurden als der unter 1 angegebene.

Zink und Wasser. 28 Grm. reines Hexyljodür wurden mit vorher durch Schwefelsäure corrodirtem Zink und mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Oelbade bei 160° bis 170° erhitzt. Das erhaltene Destillat roch stark nach Hexylen, es wurde mit Brom und hierauf mit saurem schwefligsauren Natron behandelt, gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbade destillirt. Die übergehende Flüssigkeit zeigte den Siedepunct 69° und betrug 4,5 C.C. Ihr spec. Gewicht betrug bei 16° 0,6671.

Zink und Alkohol. In 2 zugeschmolzenen Röhren wurden je 28 Grm. reines Hexyljodür mit Alkohol und corrodirtem Zink mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, das durch Wasser abgeschiedene Product aus beiden Röhren betrug 20,7 Grm. Es wurde aus einer Retorte mit aufsteigendem Hals und absteigender Kühlröhre bei in die Flüssigkeit eintauchendem Thermometer fractionirt und in 3 Portionen getrennt.

1) Unter 100° wurden 10 Grm. aufgefangen. Diese Fraction roch stark nach Hexylen.

2) Zwischen 100° und 170°.

3) Ueber 170° blieb in der Retorte zurück.

Von 2 wurde bei einer 2ten Destillation noch ein grosser Theil unter 100° gewonnen. Ein geringer Theil ging zwischen 100 und 130° über und es blieb ein geringer Rückstand. Die Fraction 100/130° wurde zu 2 gegeben.

Die Fractionen unter 100° wurden mit Schwefelsäure behandelt, es blieben davon im Ganzen 8,7 Grm. unver-

Digitized by Google

bunden. Diese wurden mit Kali getrocknet und destillirt. Etwa 6,7 Grm. zeigten den Siedepunct 68,5 bis 70° bei 754,3 M.M. Druck. Die Analyse mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali am Ende des Rohrs lieferte von 0,2736 Grm. Substanz:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
gefunden.....	82,21	16,12
berechnet....	83,72	16,28

für die Formel $C^{12}H^{14}$.

Die spec. Gewichtsbestimmung ergab 0,6645 bei 16°,5.

Nach der Analyse zu urtheilen, war das Hexylhydrür nicht ganz rein (es enthielt wahrscheinlich noch etwas Jodür), aber trotzdem fanden wir das spec. Gewicht desselben geringer als Pelouze und Cahours, 0,669, und Schorlemmer 0,678 bei 15°,5 das spec. Gewicht des aus Petroleum durch Fractionirung erhaltenen Hexylhydrürs angeben. Es ist in unserem Falle kein Grund zu der Annahme vorhanden, dass das Hexylhydrür Amylhydrür beigemischt enthielt und dadurch das spec. Gewicht erniedrigt worden sei.

Wir brachten dieses noch nicht ganz reine Product mit Chlor zusammen, indem wir es zu einem Gemisch von doppelt-chromsaurem Kali und Salzsäure hinzufügten. Nach längerer Berührung destillirte es unverändert über. Ein gleiches Resultat wurde erhalten, als Jod in dem Hydrür aufgelöst und Chlor eingeleitet wurde. Nach dem Reinigen der in Wasser unlöslichen Flüssigkeit mit saurem schwefligsauren Natron und Kalihydrat, Waschen und Trocknen über Chlorcalcium zeigte sie das spec. Gewicht des Hydrürs.

Brom wirkte auf das Hydrür nur sehr langsam ein. Die braune Flüssigkeit veränderte ihre Farbe während mehrerer Tage im directen Sonnenlicht nicht bemerkbar, ebenso nicht beim Erhitzen auf 160°, als sie aber nach dem Erhitzen wieder dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, entfärbte sie sich. Beim Oeffnen des Rohrs entwickelten sich unter siedenähnlichem Aufwallen Ströme von Brom-

Digitized by Google

wasserstoff, die den grössten Theil des Products mit fortrissen.

Silberoxyd und Wasser. 195 Grm. rohes Hexyljodür wurden im Wasserbade mit der stöchiometrischen Menge in Wasser vertheiltem Silberoxyd längere Zeit erhitzt. Es hatte sich viel Jodsilber gebildet, aber das mit Wasser destillirte Product wurde von Neuem mit feuchtem Silberoxyd digerirt, wieder mit Wasser destillirt und dann mit kohlensaurem Kali getrocknet und fractionirt.

Bei 70° trat Sieden ein, das Thermometer stieg allmälig über 170°.

Das Destillat wurde in 3 Fractionen getrennt.

1) Ein Drittel des Ganzen bestand aus Hexylen.

2) Eine weitere Fraction ging zwischen 137° und 170° über.

3) 13 Grm. destillirten über 170° und nahmen eine gelbe Färbung an.

Die zweite Fraction wurde über Nacht mit entwässertem Kupfervitriol zusammengestellt und fractionirt. Zwischen 138°/150° ging die grösste Menge über, ein kleiner Theil zeigte höheren Siedepunct. Die Fraction 138°/150° wurde wieder mit Kupfervitriol zusammengestellt und nochmals destillirt. Ehe das Thermometer 138° erreicht hatte, gingen einige Tropfen über, welche getrennt aufgefangen wurden. Der Rest siedete beinahe constant bei 138° bis 142°. Nochmals fractionirt: derselbe Siedepunct. Bei einer weiteren Destillation wurde der über 140° siedende Theil besonders gesammelt und der unter 140° destillirte Theil verwendet.

Das erhaltene Product wurde auf Jod geprüft, es enthielt eine deutlich nachweisbare Menge und die Analyse ergab 63,5 Proc. Kohlenstoff.

Um das Jod zu entfernen, wurde mit Kalihydrat digerirt und getrocknet.

Bei der Destillation ging zuerst Hexylen über. Der Rest zeigte einen Siedepunct von 135°/137°.

Digitized by Google

Die Analyse desselben ergab 67,28 Proc. Kohlenstoff. Das Product war noch jodhaltig. Es wurde deshalb nochmals mit feuchtem Silberoxyd längere Zeit digerirt, dann erhitzt, um das Hexylen wegzudampfen und nun mit Wasser destillirt, durch eine Glashahnburette getrennt und über Kupfervitriol getrocknet. Bei der Destillation ging zuerst etwas Hexylen über. Es wurde dann bis über 130° erhitzt und jetzt erst die Vorlage gewechselt.

Der Rest zeigte einen constanten Siedepunct von 136° bei 758 Mm. Druck und 60° Qnecksilberfaden über dem Kork.

Die Analyse ergab nun:

Angewandte Substanz	Kohlenstoff	Wasserstoff
I. 0,1476 gefunden:	70,21	13,84
II. 0,2453 gefunden:	70,00	13,88
berechnet:	70,59	13,73.

Diese Resultate sprechen dafür, dass das erhaltene Product die Zusammensetzung von Hexylalkohol hat.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

bei 0° = 0,8327
bei 16° = 0,8209
bei 99° = 0,7482 *).

(100 Vol. von 0° dehnen sich also auf 111,3 Vol. bei 100° aus.)

Die dritte Fraction, welche über 170° siedete, wurde von Neuem destillirt und in 2 Portionen aufgefangen, die erste zwischen 178° und 188°, die zweite zwischen 188° und 200°.

Bei einer Verbrennung der zweiten Portion wurden 60,82 Proc. Kohlenstoff und 11,22 Wasserstoff erhalten; die Flüssigkeit zeigte sich jodhaltig, es war also noch unzersetztes Hexyljodür darin. Sie wurde in einem Oelbade über 100° erhitzt nnd in einem Strom Kohlensäure

*) Bei dieser letzten Bestimmung ist für die Glasausdehnung keine Correctur vorgenommen.

Digitized by Google

ungefähr die Hälfte weggedampft. Der Rückstand begann bei 195° zu sieden. Eine Analyse desselben ergab 67,9 Proc. Kohlenstoff und 11,90 Proc. Wasserstoff. Auch diesmal konnte noch Jod darin nachgewiesen werden.

Die Flüssigkeit wurde von neuem in einem Strom Kohlensäure erhitzt, bis in den übergehenden Tropfen kein Jod mehr nachgewiesen werden konnte. Die rückständige Flüssigkeit siedete jetzt zwischen 200° und 205° bei 752 Mm. Druck und 120° Quecksilberfaden ausserhalb des Korks.

Die Analyse dieser Fraction, welche mit chromsaurem Bleioxyd und doppeltchromsaurem Kali ausgeführt wurde, lieferte folgende Resultate:

Angewandte Substanz.		Kohlenstoff.	Wasserstoff.
I. 0,1248	gefunden.....	76,01	14,07
II. 0,2455	„	75,99	13,42
	berechnet.....	77,42	13,98

für die Formel $C^{24}H^{26}O^2 = (C^{12}H^{13}O, C^{12}H^{13}O)$.

Wenn auch die Resultate der beiden Analysen nicht vollkommen mit der Berechnung stimmen (wahrscheinlich war noch eine geringe Menge Jodür zugegen), so ist doch kein Zweifel, dass der Körper, welchen wir unter den Händen hatten, die Zusammensetzung von Hexyläther hat. (Der corrigirte Siedepunct liegt zwischen 203°,5 bis 208°,5 bei 752 Mm. Druck.)

Um zu entscheiden, ob dieser Körper in der That der Aether ($C^{12}H^{13}O, C^{12}H^{13}O$) oder vielleicht ein Alkohol $C^{24}H^{26}O^2$ (Lethal oder dessen Isomeres) ist, soll er mit Jod, Phosphor und Wasser in Jodür übergeführt werden.

Von besonderer Wichtigkeit schien uns noch das Verhalten des Hexyljodürs zu Brom zu sein.

Wir brachten zu 10,6 Grm. reinem Hexyljodür allmälig 6 Grm. Brom (für 1 Aeq. Jod $1\frac{1}{2}$ Aeq. Brom). Es trat sofort ein sehr heftiges Zischen und Spritzen ein und es schied sich eine beträchtliche Menge festes Jod ab.

Das erhaltene Product wurde mit saurem schweflig-

Digitized by Google

sauren Natron von Jod und Brom gereinigt, mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und sein spec. Gewicht ermittelt. Dieses ergab sich bei 11^0 auf Wasser von 4^0 als Einheit bezogen zu 1,375.

Aus dem Verlauf der Reaction und diesem spec. Gewicht ersieht man, dass das erhaltene Product nicht $C^{12}H^{12}Br^2$ gewesen ist. Am wahrscheinlichsten war es $C^{12}H^{13}Br$ oder ein Gemenge dieses Bromürs mit $C^{12}H^{12}Br^2$, oder mit noch unzersetztem $C^{12}H^{13}J$.

Es wurde mit Wasser gemischt und in einem Kohlensäurestrom der grössere Theil davon abdestillirt. Das getrocknete Destillat ergab dann ein spec. Gewicht von 1,3010.

Die meisten in Vorstehendem mitgetheilten Versuche wurden vorläufig angestellt, um den besten Weg für die ausführliche Untersuchung ausfindig zu machen. Man sieht leicht, dass fast keine von den angestellten Reactionen glatt verläuft, sondern gewöhnlich dabei mehrere Processe nach verschiedenen Richtungen neben einander hergehen.

2. *Hexylen.*

Die Darstellungsweise des Hexylens wurde oben mitgetheilt. Es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, von ähnlichem Geruch wie Amylen und einem Siedepunct, der zwischen 68^0 und 70^0 liegt. Die Dampfdichte wurde zu 2,88 und 2,97 statt 2,9022 gefunden. Mit Brom verbindet es sich unter starkem Zischen und bildet eine schwere in Wasser untersinkende ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C^{12}H^{12}Br^2$.

Für jetzt wollen wir von dem Hexylen nur einige Reactionen mittheilen, die uns von ganz besonderer Wichtigkeit zu sein scheinen.

Hexylen und Schwefelsäure. 1) Wenn man Hexylen mit Schwefelsäure von 99,3 Proc. HO,SO^3 Gehalt mischt, so tritt eine ziemlich heftige Reaction ein. Das Gemisch erwärmt sich und ein Theil des Hexylens geräth ins Sieden. Die Mischung färbt sich rothbraun

Digitized by Google

und entwickelt schweflige Säure. Beim Verdünnen mit Wasser wird eine dicke ölige Flüssigkeit abgeschieden, die wahrscheinlich Parahexylen ist.

2) Vermischt man 3 Vol. der Schwefelsäure von der genannten Stärke mit 1 Vol. Wasser und lässt erkalten, bringt dann zu 1. Vol. dieser Säure 1 Vol. Hexylen, so findet beim Schütteln allmälige Verbindung statt. Es ist gut, die geringe Erwärmung, welche besonders eintritt, wenn man während der Reaction noch einige Tropfen Schwefelsäure hinzusetzt, durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu unterdrücken. Schweflige Säure wird nicht entwickelt und es tritt kaum eine gelbliche Färbung ein. Wenn man, sogleich nach der Vereinigung der beiden Substanzen, mit Wasser verdünnt, so scheidet sich auf der Oberfläche eine ölige Flüssigkeit ab, welche nach dem Waschen und Trocknen über Kupfervitriol alle Eigenschaften des früher von uns aus dem Hexyljodür erhaltenen Alkohols zeigt*).

Sie siedet bei 137° unter 756 Mm. Druck. Die Analyse mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali ergab folgende Resultate:

	Kohlenstoff	Wasserstoff
0,2513 Substanz gaben.....	69,63	13,67
berechnet	70,59	13,73

für die Formel $C^{12}H^{14}O^2$.

Wenn man die wässerige Flüssigkeit, welche von dem Alkohol getrennt wurde, der Destillation unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen noch eine gewisse Menge Alkohol über. Sättigt man sie statt zu destilliren mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine Lösung, die viel Baryt enthält und beim Abdampfen auf dem Wasserbade neben etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt ein Salz hinterlässt, welches in Weingeist von 95 Proc. be-

*) Man kann sich nach dieser Methode mit der allergrössten Leichtigkeit beliebige Mengen von Alkohol aus dem so leicht zu gewinnenden Hexylen darstellen.

Digitized by Google

sonders beim Erwärmen löslich ist und beim Glühen 45,4 Proc. schwefelsauren Baryt ergiebt.

Jodwasserstoff mit Hexylen. Wenn man überschüssige Jodwasserstofflösung von 126° Siedepunct mit Hexylen in ein Rohr einschmilzt und im Oelbade längere Zeit bei 165° bis 170° erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit schwerer als Wasser. Sie begann bei 160° zu sieden, bei 165° ging die grösste Menge über, bei 169° war das Gefäss trocken (Barometerstand 753 Mm.). Dieses Verhalten stimmt vollständig überein mit dem des Hexyljodürs, welches durch Jodwasserstoff aus Mannit erzeugt wird, so dass man wohl mit ziemlicher Sicherheit darauf rechnen kann, dass sich die Identität der beiden Jodüre durch vollständige Uebereinstimmung in ihrem sonstigen Verhalten ergeben wird.

Bromwasserstoffsäure von 1,37 spec. Gewicht scheint sich sehr langsam mit Hexylen zu verbinden, wenigstens erhielten wir nur eine sehr geringe Menge einer Bromverbindung neben sehr viel unverändertem Hexylen.

3. *Hexylalkohol.*

Wie angegeben, haben wir Hexylalkohol auf zwei verschiedenen Wegen erhalten, einmal, indem wir auf das Jodür wässeriges Silberoxyd einwirken liessen, dann aber in einfacherer Weise, indem wir Hexylen mit einer nicht ganz concentrirten Schwefelsäure mischten und dann mit Wasser verdünnten, beziehungsweise damit destillirten. Früher wurde von Faget aus dem Weinfuselöl durch Fractionirung zwischen 148° und 154° eine Flüssigkeit erhalten, welche als Hexyl- oder Caproylalkohol bezeichnet wurde, und in neuerer Zeit haben Pelouze und Cahours aus Hexylhydrür, das sie aus dem amerikanischen Steinöl aufgefunden haben, einen Alkohol dargestellt, welcher nach der Beschreibung einen ganz andern Siedepunct (150°) wie unser Alkohol (137°) besitzt und im Geruch dem Amylalkohol sehr ähnlich

Digitized by Google

sein soll, während unser Alkohol nicht entfernt wie Amylalkohol*), sondern angenehm obstartig riecht.

Unser Alkohol zeigte folgendes Verhalten: Mit Natrium, welches sich in dem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung löste, entstand eine bei 100° butterartig weiche, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse. Brom reagirte sehr heftig auf den Alkohol.

Schwefelsäure. 1) 0,600 Grm. des Alkohols wurden mit dem doppelten Volum Schwefelsäurehydrat gemischt. Beide Flüssigkeiten waren vorher auf 0° abgekühlt, und die Mischung selbst wurde in Eiswasser eingesetzt. Es entstand eine dicke ölige, vollkommen homogene Flüssigkeit von kaum gelblicher Farbe. Nach und nach trübte sich dieselbe. Ueber Nacht hatte sich über der Schwefelsäure eine klare dickliche Flüssigkeit abgeschieden. Die ganze Masse wurde mit 10 Theilen Wasser verdünnt und das ölige Liquidum mit Wasser gewaschen und mit Kupfervitriol getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Olefins. Brom wirkte heftig darauf ein. Es war wahrscheinlich Parahexylen entstanden. Die wässerige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und filtrirt; abgedampft hinterliess sie einen Rückstand von 0,016 Grm., der vollkommen in Salzsäure unter Entwickelung von Kohlensäure löslich war. — 2) Wenn man die Reactionen in der Weise abändert, dass man statt der concentrirtesten Schwefelsäure wie bei dem Hexylen eine verdünntere, aus 3 Vol. 99,3procentiger Säure und 1 Vol. Wasser bestehende anwendet und gleich, nachdem sich der Alkohol zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit gemischt hat, mit Wasser verdünnt, so erhält man unter Ausscheidung einer gewissen Menge des Alkohols eine wässerige Flüssigkeit, aus der sich ein Barytsalz darstellen lässt, das identisch zu sein scheint mit dem, welches bei der Einwirkung von Hexylen auf Schwefelsäure entsteht.

*) Vergl. Proceed. roy. soc. Edinb. 1861 62, IV, 567 und Zeitschr. für Chemie und Pharmacie V, 419, Anmerk.

Digitized by Google

Doppeltchromsaures Kali und Schwefelsäure wirkt auf den Alkohol in der Weise ein, dass sich eine angenehm obstartig, aber zugleich durchdringend scharf riechende Flüssigkeit bildet.'

Wir bemerken noch im Allgemeinen, dass das Hexyljodür sich ganz besonders dadurch auszeichnet, dass bei allen oder fast allen von uns angestellten Versuchen zweierlei Reactionen neben einander herlaufen, die einen liefern als Resultat immer Hexylen, die andern verlaufen in analoger Weise wie bei den bis jetzt bekannten Alkoholjodüren. Ausserdem scheint sich ein Theil des Jodürs regelmässig der Reaction zu entziehen. Es kann deshalb keine Verwunderung erregen, dass die Reindarstellung und Ausbeutebestimmung der verschiedenen Producte, welche wir untersuchten, mit der grössten Schwierigkeit verbunden ist. Trotz sehr häufig wiederholter Fractionirung und vielfach in Anwendung gebrachter besonderer Methoden ist es uns nur sehr selten gelungen, absolut reine Producte zu erhalten.

Heidelberg, den 1. Mai 1863.

Milchprüfung.

Im December-Hefte des Archivs von 1859 wird Seite 257 gesagt: „Es ist recht sehr zu bedauern, wenn wohlthätige Maassregeln der Behörden, die durch das Eindringen der Wissenschaft in's praktische Leben hervorgerufen sind, dadurch wieder in Frage gestellt werden, dass Männer der Wissenschaft die Behörden stutzig machen, indem sie die Richtigkeit des Verfahrens angreifen, nur — weil sie wissenschaftliche Schärfe nicht mit der Praxis des Lebens zu vereinbaren wissen."

Vorstehend ausgesprochene Ansicht theile ich und sie allein veranlasst mich, nach der Arbeit des Herrn Dr. Wittstein, Juni- und Juli-Heft des Archivs, zu Nachfolgendem.

Digitized by Google

Auf die vielen, über Milchprüfung gemachten Mittheilungen kann und will ich nicht specieller zurückkommen; empfehle denen, die sich noch damit vertraut machen wollen:

1) Klencke's Verfälschung der Nahrungsmittel u. s. w. Leipzig 1858 bei J. J. Weber;
2) Archiv der Pharmacie vom Jahre 1859, August- und December-Heft;
3) Archiv der Pharmacie vom Jahre 1860, Januar-Heft.

Die hier eingeführte Milchwage wirkt in der Hand unsers eingeübten und mit gesunden Augen ausgerüsteten Marktmeisters sehr wohlthätig: man hängt die grossen Diebe und lässt die kleinen laufen.

Erst die Milch wird als gefälscht angesehen, die nach der Milchwage einen Zusatz von über 5 Procent Wasser hat.

Die Marktpolizei kann sich auf mikroskopische und chemische Untersuchungen nicht einlassen; kommen besondere Erscheinungen vor, so muss die Milch einem Chemiker übergeben werden.

Im Januar-Hefte von 1860 findet sich eine Beschreibung der hier gebräuchlichen Milchwage, sie stimmt mit der überein, die Dr. Wittstein zu seinen Prüfungen hat anfertigen lassen.

Bei der hiesigen Milchwage ist das Volum des Schwimmers zur Scala wie 150 zu 1,
bei Wittstein's Milchwage wie ..... 148 zu 1.

Die Verfälschungen der Nahrungsmittel kommen so häufig, in so grober und auch so feiner Weise vor, dass jedes Mittel, denselben abzuhelfen resp. dieselben zu vermindern, freudig aufgenommen werden muss und daher möchte ich mit diesen Zeilen einer Massregel das Wort reden, die wohlthätig wirkt.

Düsseldorf, August 1863. Dr. Schlienkamp.

Digitized by Google

Ueber ein einfaches Verfahren, die Kuhmilch auf ihren Handelswerth zu prüfen;

von

G. Hoyermann,
Apotheker in Hoheneggelsen.

Im Juni- und Julihefte des Archivs hat Wittstein „Versuche zur Auffindung eines leichten, sichern und schnellen Verfahrens, die thierische Milch auf ihren Handelswerth zu prüfen", mitgetheilt, und obgleich der Verfasser seine Abhandlung mit dem Geständnisse schliessen muss, dass diese Versuche nicht zu dem gewünschten Resultate führten, so haben dieselben doch ihren grossen Werth durch die Feststellung der Thatsache, dass das spec. Gewicht der Milch keine Beurtheilung ihrer Güte gestattet, und deshalb die in neuerer Zeit vielfach in Gebrauch gezogenen Aräometer ihrem Zwecke nicht entsprechen. Wittstein geht daher auf das einfachste und bekannteste Verfahren zurück, durch mehrstündiges Stehenlassen der Milch die Menge des dann abgeschiedenen Rahms zu messen. Der grosse Zeitaufwand, den dieses Verfahren bedingt, macht dasselbe jedoch in den meisten Fällen völlig unbrauchbar, und es schien mir daher nicht ohne Werth zu sein, die Versuche Wittstein's in anderer Richtung fortzusetzen.

Bekanntlich lässt man zur Gewinnung der Butter die frische Milch bis zur Abscheidung des Rahms in flachen Gefässen stehen, nimmt dann den Rahm ab und bewirkt in Butterfässern oder Buttermaschinen durch starke schlagende Bewegung die Ausscheidung der darin enthaltenen Butter. Wenn es richtig ist — und es zweifelt wohl jetzt Niemand mehr daran — dass die Wirkung des Butterns in der Zerschlagung der die Butterkügelchen umgebenden und von einander trennenden Käsehüllchen besteht, so sieht man nicht ein, weshalb nicht auch in der frischen Milch durch heftige Bewegungen dieselbe Wirkung sollte hervorgebracht werden. Der

Digitized by Google

Versuch bewies die Richtigkeit dieser Folgerung vollkommen. Füllt man ein Glas zur Hälfte mit Milch und schüttelt dasselbe 5—10 Minuten lang kräftig durch, so findet man, dass sich Klümpchen von Butter abgeschieden haben.

Ich stellte diese Versuche an, um zu bestimmen, ob auf diese Weise die in der Milch enthaltene Butter vollständig abgeschieden werden könne, und gelangte dadurch zu einem eben so leichten als sichern Verfahren, den Werth der Milch zu prüfen.

Die nachstehend mitgetheilten Versuche dürften zur Bestätigung dieser Angabe genügen. Dieselben wurden mit einer frisch gemolkenen, schwach sauer reagirenden Milch angestellt, die ein spec. Gew. von 1,030 hatte und die im graduirten Cylinder 12 Stunden lang der Ruhe überlassen, 8 Proc. Rahm absetzte. Da sich bei den früheren Versuchen die Erfahrung bestätigt hatte, dass bei einer Temperatur der Milch von 12—15° R. die Butter am schnellsten abgeschieden wird, so wurde die Milch vor dem Schütteln stets auf diese Temperatur abgekühlt. Es wurde in einem Arzneiglase, das ungefähr zur Hälfte von der zum Versuche genommenen Quantität angefüllt wurde, die Milch abgewogen, nachdem das Vorrathsgefäss jedesmal vorher durchgeschüttelt war, um die schon in kurzer Zeit fettreicheren oberen Schichten mit den unteren zu vermischen. Es wurde dann die Milch in dem Glase die bei jedem Versuche angegebene Zeit hindurch kräftig geschüttelt, die nach jeder Schüttelung abgeschiedene Butter auf einem Stückchen Gaze gesammelt, abgewaschen, gewogen und die durchgelaufene Milch von Neuem geschüttelt.

I. 3000 Gran Milch von 14° R.

1ste	Schüttelung	(5 Minuten)	gab	32	Gran Butter
2te	„	(5 „)	„	23	„ „
3te	„	(5 „)	„	20	„ „
			Summa...	75	Gran Butter

= 2,50 Procent.

Digitized by Google

II. Eine gleiche Menge Milch mit 2000 Gran Wasser vermischt und geschüttelt. Das Resultat war von dem vorigen nicht wesentlich abweichend.

III. 3000 Gran Milch wurden mit 500 Gran schwefelsaurem Natron versetzt und dann geschüttelt.

Die Gesammtmenge der in drei eben so lange dauernden Schüttelungen abgeschiedenen Butter war 81 Gran.

Die von diesen drei Versuchen zurückbleibende Milch schied während 12stündiger Ruhe noch bedeutende Quantitäten Rahm ab; die Abscheidung der Butter war also unvollkommen.

IV. 3000 Gran Milch wurden zum Sieden erhitzt, sofort in ein Glas gebracht, darin auf 13° R. abgekühlt und geschüttelt.

1stes Schütteln: 5 Minuten, gab 70 Gran Butter
2tes „ 5 „ „ 26 „ „
3tes „ 5 „ „ 5 „ „
Summa...101 Gran Butter
= 3,37 Procent.

V. 3000 Gran Milch wurden zum Sieden erhitzt, mit 2000 Gran Wasser versetzt, abgekühlt und geschüttelt.

1stes Schütteln: 5 Minuten, gab 61 Gran Butter
2tes „ 5 „ „ 32 „ „
3tes „ 5 „ „ 9 „ „
Summa...102 Gran Butter
= 3,40 Procent.

VI. 3000 Gran aufgekochte Milch wurden abgekühlt, mit 500 Gran schwefelsaurem Natron versetzt und geschüttelt.

1stes Schütteln: 5 Minuten, 72 Gran Butter
2tes „ 5 „ 24 „ „
3tes „ 5 „ 6 „ „
Summa...102 Gran Butter = 3,40 Proc.

Dass bei diesen drei Versuchen die Butter vollständig ausgeschieden war, ging daraus hervor, dass die

Digitized by Google

zurückbleibende Milch nach 15stündiger Ruhe nur höchst unbedeutende Flöckchen Rahm abschied. Ausser schwefelsaurem Natron wurden Proben auch mit andern Salzen versetzt, jedoch eine schnellere Abscheidung der Butter dadurch nicht bewirkt. Es hat der Zusatz dieser Salze nur den Vortheil, dass durch die bei der Auflösung derselben eintretende Temperaturerniedrigung die Milch schneller auf die angeführte Temperatur abgekühlt wird.

Auf Grund dieser Versuche schlage ich nun das folgende Verfahren zur Prüfung der Milch vor.

Eine gewogene oder gemessene Quantität Milch (ca. 6—8 Unzen) wird eben zum Sieden erhitzt, noch heiss in ein Arzneiglas von doppeltem Rauminhalte gegossen und durch Einstellen in kaltes Wasser oder besser durch Bewegen in einem Wasserstrahle auf 12—15° R. abgekühlt. Darauf schüttelt man heftig so lange, bis sich zusammenhängende Klümpchen Butter abgeschieden haben, was meistens in 5 Minuten der Fall sein wird. Auf einem Trichter, in den man ein Stückchen feuchter Gaze gelegt hat und der auf einem andern Arzneiglase gleicher Grösse steht, sammelt man nun die ausgeschiedene Butter und wiederholt die Operation noch zwei Mal. Die gesammelte Butter spült man auf dem Zeuge mit recht kaltem Wasser zusammen, drückt sie sanft aus und wägt dieselbe. Die Manipulationen sind so einfach, dass jeder Polizeidiener eine derartige Untersuchung ausführen kann; ausserdem wird es in allen Fällen nicht nöthig sein, dass die Schüttelung drei Mal wiederholt werde, da das bei der ersten erhaltene Butterquantum schon einen Schluss auf den Gesammtgehalt zu ziehen gestattet.

Wichtig ist die Frage, wie viel Butter die Milch enthalten muss, um als unverfälscht gelten zu können, da die Fütterungsweise und besonders die Race der Kühe auf diesen Punct den grössten Einfluss hat. Wittstein nimmt an, dass alle Milch als verfälscht zu betrachten sei, die weniger als 5 Proc. Rahm absondere. Nimmt man den Buttergehalt des Rahms zu 40 Procent an, so

Digitized by Google

würde das genannte Quantum einem Buttergehalte von 2 Proc. entsprechen, und damit stimmen auch meine Erfahrungen überein. Meistens enthält gute Milch zwischen 3 und 4 Proc. Butter.

Ich darf schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass eine mit Ziegenmilch in obiger Weise angestellte Untersuchung nicht zu einem brauchbaren Resultate führte. Einen Grund hierfür weiss ich vorläufig nicht anzugeben.

Hoheneggelsen, den 18. August 1863.

Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Essigsäure beim Verdünnen mit Wasser;

von

H. Drümmer,

Stud. pharmac. in Berlin.

Wenn von der Legirung zweier Metalle A und B das Gewicht a und der Gewichtsverlust im Wasser b gegeben sind, und wenn man ferner weiss, dass r Gewichtstheile von A im Wasser p Gewichtstheile, und s Gewichtstheile von B im Wasser t Gewichtstheile verlieren, so lassen sich nach diesen Angaben bekanntlich die Mengen, welche von A und B in der Legirung enthalten sind, in folgender Weise berechnen. Bezeichnet man das von A in der Legirung enthaltene Quantum mit x, so ist der Gewichtsverlust dieses Theils der Legirung im Wasser $= \frac{p\,x}{r}$, und wenn man die von B in der Legirung enthaltene Menge mit y bezeichnet, so ist der Gewichtsverlust dieses Theils der Legirung im Wasser $= \frac{t\,y}{s}$. Da nun der Gewichtsverlust der beiden Theile gleich dem Gewichtsverlust der ganzen Legirung sein muss, und da ferner $x + y = a$ gegeben ist, so hat man zur Bestimmung von x und y die beiden Gleichungen:

Digitized by Google

$$1)\ \frac{p\,x}{r} + \frac{t\,y}{s} = b \text{ und } 2)\ x + y = a.$$

Die Gleichung (1) lässt sich auch so schreiben:

$$x : \frac{r}{p} + y : \frac{s}{t} = a : \frac{a}{b},$$

oder wenn man der Kürze wegen für $\frac{r}{p}$ p', für $\frac{s}{t}$ t' und für $\frac{a}{b}$ b' setzt:

$$3)\ \frac{x}{p'} + \frac{y}{t'} = \frac{a}{b'}.$$

Da man das spec. Gewicht eines Körpers erhält, wenn man mit seinem Gewichtsverlust im Wasser in sein absolutes Gewicht dividirt, so sind die Werthe p', t' und b' die spec. Gewichte der betreffenden Körper, und werden x, y und a durch die Aequivalentzahlen derselben dargestellt, so wird die Gleichung durch Worte ausgedrückt heissen: „Die Summe der Aequivalentvolumina zweier Stoffe ist gleich dem Aequivalentvolum ihrer Verbindung." —

Wenn in der Gleichung (3) alle Werthe mit Ausnahme von p' bekannt sind, und man löst sie daher nach p' auf, so ist der gefundene Ausdruck dasjenige specifische Gewicht, welches x Theile von A haben müssen, um sich mit y Theilen von B, welche das spec. Gewicht t' besitzen, zu a Theilen eines Körpers vom spec. Gewicht b' zu verbinden.

Nimmt man nun an, dass in den Schwefelmetallen die Metalle dieselbe Dichtigkeit haben, welche sie im unverbundenen Zustande besitzen und berechnet aus den spec. Gewichten derselben die Dichtigkeit des Schwefels, so bekommt man aus

Hg S 2,2956	Cu^2 S 2,5877
Sb S^3 2,7124	Ag S 2,0536
Pb S 2,3272	Zn S 2,0435 *).

*) Die zu den Rechnungen benutzten spec. Gewichte und Aequivalentzahlen sind aus Dr. E. Reichardt's chemischen Verbin-

Digitized by Google

Die vier ersten dieser Werthe sind unter sich sehr verschieden und stehen zu dem durch den Versuch gefundenen spec. Gewicht des krystallisirten Schwefels = 2,0454 in keinem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss; die aus Schwefelzink und Schwefelsilber erhaltenen Zahlen zeigen indessen nur eine kleine Differenz, sowohl unter sich, als auch von dem oben angeführten spec. Gewichte des freien Schwefels, und man kann daher wohl annehmen, dass sich die Dichtigkeit, sowohl des Schwefels als auch der Metalle, bei der Bildung dieser beiden Schwefelmetalle nicht geändert hat, dass also die Verbindung gerade wie bei den Gasen in einfachen Volumverhältnissen vor sich gegangen ist. Es muss aber auffällig erscheinen, dass die übrigen Schwefelmetalle, welche sich sonst in so mancher Hinsicht den beiden zuletzt genannten analog verhalten, gerade in diesem Puncte ganz wesentlich von denselben abweichen, so dass, während bei diesen das einfachste Verhältniss statt zu haben scheint, bei jenen sich die Volumina in scheinbar ganz willkürlichen und unregelmässigen Verhältnissen mit einander verbinden. Nimmt man daher zum Versuch einmal an, dass sich die übrigen Schwefelmetalle in Bezug auf Volumverhältnisse gerade so wie Schwefelzink und Schwefelsilber verhalten, und nimmt man weiter an, dass der Schwefel in ihnen auch dasselbe spec. Gewicht von 2,045 besitze, so muss das spec. Gewicht der Metalle in ihren Verbindungen ein anderes sein, als im freien Zustande, und die spec. Gewichte, welche die Metalle in ihren Verbindungen besitzen, wären diejenigen, welche aus den resp. Schwefelmetallen berechnet werden, indem man das spec. Gewicht des Schwefels = 2,045 setzt. Man erhält auf diese Weise für Zink 7,19, für Silber 10,53, für Blei 12,736, für Kupfer 11,671, für Platin 41,366 (2.20,683). Betrachtet man nun weiter

---

dungen der anorganischen Chemie, Erlangen 1858" entnommen. Wenn zwei Werthe angegeben sind, ist das Mittel aus beiden angewendet worden.

Digitized by Google

das salpetersaure Silberoxyd AgO, NO^5 als zusammengesetzt aus Ag und NO^6 und berechnet aus demselben das spec. Gewicht vom Complex NO^6, so findet man für diesen 2,1550; und nimmt man an, dass NO^6 in KO, NO^5 und AgO, NO^5 gleichen Raum einnehme, so erhält man aus KO, NO^5 für das spec. Gewicht des Kaliums den Werth 1,6616 (= 2.0,83083).

Berechnet man, wie oben aus den Schwefelmetallen das spec. Gewicht des Schwefels, so aus den Chlormetallen das spec. Gewicht des Chlors mit Anwendung der durch den Versuch gefundenen spec. Gewichte der Metalle, so ergiebt sich aus: PbCl 2,3381, aus AgCl 2,2248, aus HgCl 2,0093, aus Hg^2Cl 1,9499, aus KCl, wenn man annimmt, dass in den Verbindungen das Kalium sein spec. Gewicht verdoppele, 2,2542, aus NaCl unter gleichen Bedingungen 2,3100.

Wird auf gleiche Weise das spec. Gewicht des Jods aus den Jodmetallen berechnet, so findet man aus: AgJ 3,7439, aus HgJ 6,9586 (= 2.3,4793) und bei Anwendung des doppelten spec. Gewichts von Kalium aus KJ 3,3822.

Aus diesen Resultaten scheint hervorzugehen, dass das Kalium bei der Verbindung sein spec. Gewicht verdoppelt, und berechnet man nun weiter aus KO, SO^3 das spec. Gew. vom Complex SO^4, indem man für K 1,6616 setzt, so erhält man für SO^4 3,8812. Betrachtet man $ZnO, SO^3 + 7HO$ als bestehend aus $SO^4 + (Zn + 7HO)$ und berechnet zuerst, indem man das für SO^4 gefundene spec. Gewicht als bekannt einsetzt, das spec. Gewicht von $Zn + 7HO$, so findet man 1,6429 und hieraus findet man weiter das spec. Gewicht des chemisch gebundenen Wassers zu 1,1748. Berechnet man auf gleiche Weise das spec. Gewicht desselben aus $CuO, SO^3 + 5HO$, jedoch unter Anwendung des aus Cu^2S berechneten spec. Gewichts des Kupfers = 11,671, so bekommt man 1,1321; das Mittel aus diesen beiden Werthen ist 1,1534.

Das durch Wägung gefundene spec. Gewicht der wasserfreien schwefelsauren Magnesia ist 2,6066, das der

Digitized by Google

mit 7 HO krystallisirten schwefelsauren Magnesia 1,674; berechnet man hieraus die Dichtigkeit des chemisch gebundenen Wassers, so findet man 1,2464, einen Werth, der nur um 0,0930 von dem Mittel der beiden oben berechneten Werthe abweicht. Berechnet man das spec. Gewicht des Natriums aus Na Cl, NaO, NO^5 und NaO, CO^2 + 10 HO, nachdem man zu der Gleichung für das kohlensaure Natron das spec. Gewicht vom Complex CO^3 aus AgO, CO^2 berechnet hat, und indem man die Dichtigkeit von HO zu 1,1534 annimmt, so bekommt man aus: Na Cl 2,4941, aus NaO, NO^5 2,3305 (= 2 . 1,1652) und aus NaO, CO^2 + 10 HO 2,2298.

Das spec. Gewicht des Chlors, aus Chlorkalium berechnet, ist 1,9722; in seinen flüssigen Verbindungen scheint dagegen das Chlor ein niedrigeres spec. Gewicht zu haben, denn man bekommt aus: S^2Cl = 1,4561, aus SCl 1,4806, aus $SnCl^2$ 1,4519.

Für das spec. Gewicht des Ammoniums bekommt man aus H^4N Cl (mit Anwendung des mittleren Werthes aus 1,45 und 1,53 = 1,49) 1,0057, aus H^4NO, NO^5 0,99485. —

Bekanntlich hat das Essigsäurehydrat die Eigenschaft, beim Verdünnen mit Wasser an spec. Gewicht zuzunehmen, und zwar steigt dasselbe nach einigen Angaben bis zu 1,079, nach Mohr aber nur bis zu 1,0735, und eben so verschieden sind auch die Angaben über das spec. Gewicht des Essigsäurehydrats. Gewöhnlich findet man in den Lehrbüchern der organischen Chemie 1,063, Mohr (Commentar zur 6. Auflage der preuss. Pharmakopöe) glaubt aber, das spec. Gewicht sei nur 1,0575. — Auffällig ist die Erscheinung, dass die Zunahme des spec. Gewichts beim Verdünnen mit Wasser nur ungefähr so lange statt findet, bis das dritte Hydrat der Essigsäure gebildet ist. Die Schwefelsäure zeigt bekanntlich ein ähnliches Verhalten, indem die Summe der Volumina des mit einander gemischten Wassers und der Schwefelsäure grösser ist, als das Volum der erhaltenen Mischung. Nimmt man an, dass ein Theil des zugesetzten Wassers chemisch gebun-

Digitized by Google

den werde, so muss es auch die Dichtigkeit annehmen, die dem chemisch gebundenen Wasser eigen zu sein scheint, und es entsteht bei der Essigsäure eine Zunahme des spec. Gewichts, weil das Wasser schwerer als das Essigsäurehydrat wird.

Berechnet man das spec. Gewicht, welches eine Flüssigkeit haben muss, die aus 78 Theilen einer Flüssigkeit 1,063 und aus 22 Theilen einer Flüssigkeit von 1,1534 besteht, so bekommt man 1,0821. Dieser Werth weicht von dem gewöhnlich in den Lehrbüchern enthaltenen 1,079 nicht sehr bedeutend ab, dagegen ziemlich stark von dem höchsten der Mohr'schen Tabelle 1,0753. Nimmt man das von Mohr angegebene spec. Gewicht für Essigsäurehydrat 1,0575 an und berechnet, welches spec. Gewicht eine Flüssigkeit haben muss, die aus 76,91 Theilen einer Flüssigkeit von 1,0575 und 23,09 Theilen einer Flüssigkeit von 1,1534 besteht, d. h. genau aus den Mengen, die zur Bildung des dritten Hydrats der Essigsäure erforderlich sind, so erhält man 1,0757, und wenn man das aus $CuO, SO^3 + 5HO$ berechnete spec. Gewicht des Wassers = 1,1321 anwendet, 1,0738; diese beiden Werthe weichen von dem höchsten Werth der Mohr'schen Tabelle nur ganz unbedeutend ab.

Die Gewichtsabnahme beim weitern Verdünnen mit Wasser muss aus dem Grunde erfolgen, weil die Essigsäure, nachdem das dritte Hydrat gebildet ist, kein Wasser mehr chemisch bindet, sondern sich nur noch mit demselben mischt, wobei es das spec. Gewicht 1,0 behält und es darf daher, wenn diese Erklärung richtig ist, beim Mischen von Essigsäure, welche schon mehr Wasser enthält, als zur Bildung des dritten Hydrats nöthig ist, mit noch mehr Wasser in graduirten Gefässen keine Contraction sichtbar werden. Vergleicht man eine nach diesen Angaben berechnete Tabelle mit der von Mohr durch Versuche gefundenen, so darf man, da die grösste Dichtigkeit der Mohr'schen Tabelle bei 80 Proc. liegt, während sie

Digitized by Google

in der berechneten Tabelle bei 77 Proc. liegen muss, nicht die Säuren von gleichem Procentgehalt zusammenstellen, sondern man muss die Säuren der berechneten Tabelle zum Vergleiche nehmen, deren Procentgehalt um 3 (= 80—77) kleiner ist; — denn wenn das spec. Gewicht des Essigsäurehydrats zu 1,0575 angenommen wird, so muss das erste Glied der Mohr'schen Tabelle vom spec. Gewicht 1,0635 schon mehr Wasser enthalten, als zur Bildung des ersten Hydrats nothwendig ist, und zwar 3 Proc., wenn man annimmt, dass gerade das dritte Hydrat das höchste specifische Gewicht besitze. —

Gehalt an Essigsäure-hydrat in 100 Theil.	Berechnete Tabelle. Spec. Gew. des Essigsäurehydrats = 1,063, des Wassers = 1,1534.	Mohr'sche Tabelle.	Gehalt an Essigsäure-hydrat in 100 Theil.	Berechnete Tabelle. Spec. Gew. des Essigsäurehydrats = 1,0575, des Wassers = 1,1534.
100	1,0635	1,0635	100	1,0575
98	1,0647	1,067	97	1,0602
95	1,0677	1,070	95	1,0619
90	1,0719	1,073	92	1,0646
80	1,0804	1,0735	87	1,0691
78	1,0821	1,0732	77	1,0757
70		1,070	75	1,0715
60		1,067	67	1,0634
54		1,063	57	1,0534
50		1,060	51	1,0491
40		1,0513	47	1,0435
30		1,040	37	1,0340
20		1,027	27	1,0246
10		1,015	17	1,0154
			10	1,0090
			7	1,0063

Wenn man annimmt, dass das Wasser in der Essigsäure das spec. Gewicht 1,00 beibehalte, so muss natürlich letztere ihr spec. Gewicht ändern und zwar, um die Zahlen der Mohr'schen Tabelle hervorzubringen, in folgender Weise:

Digitized by Google

Procentgehalt an Essigsäurehydrat.	Spec. Gewicht.	Dichtigkeit des Essigsäurehydrats.
100	1,0635	1,0635
98	1,067	1,0685
95	1,070	1,0739
90	1,073	1,0818
80	1,0735	1,0936
78	1,0732	1,0958
70	1,070	1,1031
60	1,067	1,1169
54	1,063	1,1233
50	1,060	1,1253
40	1,0513	1,1389
30	1,040	1,1471
20	1,027	1,1514
10	1,015	1,1738

Wenn diese letztere Annahme die richtige ist, so muss beim Vermischen von Essigsäure, welche mehr als 23 Proc. Wasser enthält, mit Wasser immer noch Contraction statt finden, da das spec. Gewicht des Essigsäurehydrats ja höher wird. Es wäre nun in diesem Falle auch noch möglich, dass sich Essigsäurehydrat und Wasser zu gleicher Zeit und entweder nach demselben oder nach verschiedenen Verhältnissen verdichten, die auf diese Weise natürlich nicht gefunden werden können.

Vorstehende Entwickelung enthält zwar verschiedene Hypothesen, da aber die bei den Rechnungen erhaltenen Zahlen ziemlich gut übereinstimmen, so kann man dieselbe wohl als einen Versuch zur Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens der Essigsäure gelten lassen.

Thallium als Begleiter von Cäsium und Rubidium in Mineralwässern.

Herr Prof. Böttger in Frankfurt, der unermüdliche Forscher der Quellen des Thalliums hat so eben eine neue ergiebige Quelle entdeckt. Nach einer Mittheilung in der

Digitized by Google

Neuen Frankfurter Zeitung und daraus im Journ. für prakt. Chemie, Bd. 89, Heft 5 und 6 ist es Böttger gelungen, das Thallium als einen fast steten Begleiter des Cäsiums und Rubidiums in verschiedenen salinischen Mineralwässern unzweifelhaft nachzuweisen. In dem Nauheimer Mutterlaugensalze, welches besonders in der Winterkälte leicht aus dem Wasser sich abscheidet, aus welchem das Kochsalz schon gewonnen ist und welches meist aus Chlorkalium und Chlormagnesium mit etwas Chlornatrium besteht und sehr dem Carnallit des Stassfurther Steinsalzwerkes gleicht, hat uns Böttger das wohlfeilste, ergiebigste und geeignetste Material zur Gewinnung von Cäsium und Rubidium nachgewiesen. Beide Metalle sind nebst dem Thallium als Chlorverbindungen darin enthalten. Spuren aller drei Metalle hat Böttger auch im Badesalze der Orber Quelle gefunden.

Das Thalliumplatinchlorid ist im Wasser sehr schwer löslich und so eignet sich das Platinchlorid vorzugsweise zur Abscheidung des Thalliums aus den Soolen. Professor Böttger wird darüber eine weitere Mittheilung baldigst geben. Da das Oxyd des Thalliums leicht löslich und ätzend, das kohlensaure Thallion gleichfalls löslich ist und alkalisch reagirt, das phosphorsaure Thallion im Wasser löslich, der Thallionalaun octaëdrisch krystallisirt, das Thallium als Begleiter des Kaliums, Natriums, Cäsiums und Rubidiums auftritt, so scheint die Behauptung, dasselbe gehöre zu der Classe der Alkalimetalle, gerechtfertigt.

Nach einer schriftlichen Mittheilung an Prof. Erdmann ist es Böttger gelungen, das Thallium von dem Cäsium und Rubidium, mit welchen es in verschiedenen salinischen Wässern gleichzeitig vorkommt, auf einfache Weise zu scheiden. Wenn man nämlich eine in der Kälte bereitete wässerige Lösung verschiedener Mutterlaugensalze salinischer Wässer, darin der Hauptbestandtheil Chlorkalium ist, z. B. Nauheim, Orb mit einer unzureichenden Menge Platinchloridlösung versetzt, so entsteht zunächst

Digitized by Google

ein ganz blassgelber Niederschlag, der nach wenigen, nicht selten schon nach 4 — 6 maligen Auskochungen mit etwa dem 3fachen Volum destillirten Wassers, im Spectralapparate, neben der noch nicht ganz entfernten Kaliumlinie, ganz scharf die schöne smaragdgrüne Thalliumlinie, ferner die Cäsium- und Rubidiumlinien (besonders schön bei Anwendung einer Wasserstoffgasflamme statt der Leuchtgasflamme) auf das Brillanteste zeigt.

Wenn man diesen gelben Niederschlag, also die Verbindung von Chlorkalium, Cäsium, Rubidium und Thallium-Platinchlorid mit schwacher Kalilauge kocht, der man beim Kochen einige Partikel unterschwefligsaures Natron beigefügt hat, so erfolgt schnell eine klare Auflösung; wird dazu etwas Cyankalium gefügt und von neuem einige Minuten lang gekocht, dann durch die Flüssigkeit ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases geleitet, so scheidet sich alles Thallium (besonders leicht nach minutenlangem Erhitzen) in Gestalt von flockigem sich am Boden des Gefässes schnell zusammenballenden Schwefelthallium ab, nach dessen Ueberführung in das Sulfat und Einlegen einer Stange Zink das reine Metall abgeschieden wird.

Sonach ist Professor Böttger der Erste gewesen, welcher das Thallium als einen fast steten Begleiter des Cäsiums und Rubidiums in Salzsoolen erkannt hat.

Dieser interessanten Notiz hat Professor Erdmann noch einige Bemerkungen, bezüglich der Stellung des Thalliums zu den übrigen Metallen, beigefügt.

Die alkalische Natur des Thalliumoxyds und seine Uebereinstimmung mit Kali und Natron ist überraschend, nur das kohlensaure Thalliumoxyd stimmt insofern mit den kohlensauren Salzen nicht überein, als es durchaus nicht alkalisch reagirt. Schreibt man z. B. mit einem Stück Thallium auf rauhes Papier, so laufen die metallisch glänzenden Züge bald gelb an und äussern alkalische Reaction. Legt man ein feines genässtes Curcumapapier darauf, so erscheinen die Züge gelbbraun auf dem gelben

Digitized by Google

Papier. Dasselbe geschieht, sobald man auf Curcumapapier schreibt und dann mit Wasser befeuchtet. In dem Maasse aber, als das Thalliumoxyd Kohlensäure anzieht, verblassen die gerötheten Schriftzüge und nach kurzer Zeit sind sie vollständig verschwunden. Schwefelwasserstoff auf das befeuchtete Papier geleitet, lässt sie wieder mit dunkelbrauner Farbe hervortreten. Bald aber verschwinden auch die Züge des Schwefelthalliums an der Luft, wenn man nur Sorge trägt, das Papier feucht zu erhalten, indem das Schwefelthallium sich an der Luft zu schwefelsaurem Thallion oxydirt.

(Nach einem Vortrage des Prof. Böttger in der chemischen Section der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Stettin. — Mittheilungen im Journale für prakt. Chemie 1863. 13 und 14.) B.

Ueber das Marrubiin;

von

Ed. Harms,

in Stollhamm im Oldenburgischen.

Im Archiv der Pharm., 2. R., Bd. 83. August 1855. S. 144 veröffentlichte ich eine kurze Notiz über das vom Apotheker Mein in Neustadtgödens entdeckte Marrubiin. Seitdem hat Dr. Kromayer sich mit demselben Gegenstande beschäftigt und Resultate erhalten, welche im Decemberheft des Archivs 1861 S. 257 mitgetheilt sind.

Dr. Kromayer bediente sich zur Isolirung des Marrubiins der Knochenkohle. Ich habe einen anderen Weg eingeschlagen, der freilich kostspielig ist, aber doch zum gewünschten Ziele führt. Es wurden nämlich 25 Pfd. trocknen Krautes dreimal nach einander mit heissem Wasser extrahirt, die vereinigten Auszüge zur Syrupsconsistenz eingedampft und sodann wiederholt mit Alkohol behandelt.

Digitized by Google

Die spirituose, dunkelbraun gefärbte Lösung wurde nun unter Zusatz einer reichlichen Menge Kochsalz mit etwa dem Drittel ihres Volumens Aether vermischt und mit demselben häufig durchgeschüttelt. Die oben schwimmende, nur schwach gefärbte, ätherische Flüssigkeit enthielt allen Bitterstoff; durch freiwilliges Verdunsten derselben wurden grosse tafelförmige Krystalle des Marrubiins erhalten, welche mittelst einer Pincette ausgehoben wurden und sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist als rein erwiesen. Die in Arbeit genommenen 25 Pfund *Herb. Marrubii* lieferten circa 2 Grm. Bitterstoff.

Die Mutterlauge von der Darstellung des Marrubiins schmeckt noch sehr bitter, sie löst sich leicht in Alkohol und aus dieser Lösung schiesst beim langsamen Verdunsten salpetersaures Kali an. Krystallisirter Bitterstoff konnte nicht daraus gewonnen werden.

Im Allgemeinen habe ich die von Dr. Kromayer angegebenen Reactionen bestätigt gefunden. Bei der Elementaranalyse, welche mit dem von Mein erhaltenen Marrubiin angestellt wurde, lieferten 0,313 Grm. (bei 90 — 100° getrocknet) — 0,240 Grm. HO = 8,52 Proc. H. Die Kohlenstoffbestimmung ging leider verloren; es zeigte sich aber, dass das Marrubiin mehr als 69 Proc. C. enthält.

Beim Umkrystallisiren des Marrubiins aus heissen Lösungen nimmt ein Theil desselben stets den amorphen Zustand an. Löst man diesen amorphen Bitterstoff in Weingeist und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so geht er wieder in die ursprüngliche Form über und scheidet sich in krystallinischen warzenförmigen Massen ab. Das Marrubiin krystallisirt leicht, am besten, wenn man eine siedende alkoholische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit siedendem Wasser vermischt und dann langsam erkalten lässt.

Stollhamm im Oldenburg., den 13. September 1863.

Ed. Harms.

Digitized by Google

Den Rest des von ihm dargestellten sehr schönen Marrubiins hat Herr Ed. Harms dem Unterzeichneten gütigst übersandt, wofür Demselben hiermit bestens dankt

H. Ludwig.

Seemuschel-Dünger der Granatguano-Fabrik in Varel;

von

Demselben.

Die an der Küste des Jahdebusens angehäuften Seemuscheln werden seit kurzer Zeit von der Granatguano-Fabrik in Varel zu einem Düngungsmittel verarbeitet und als solches in den Handel gebracht. Man verfährt bei der Fabrikation in der Weise, dass die frischen Weichthiere möglichst rasch getrocknet und hierauf unter Mühlsteinen zu einem gröblichen Pulver zermahlen werden.

Eine Probe dieses Düngungsmittels lieferte bei der chemischen Analyse die nachstehenden Resultate:

Kohlensauren Kalk	56,33
Schwefelsauren Kalk ($CaO, SO^3 + 2HO$)	3,59
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,48
Chlornatrium	1,06
Chlorkalium	0,17
Magnesia	0,27
Lösliche Kieselsäure	0,60
Anorganische, in verdünnter Salzsäure unlösliche Substanz	28,03
Stickstoffhaltige organische Substanz	7,33
Hygroskopisches Wasser	2,14
	100,00

(Ueberschuss 0,87).

Demnach besitzt das Muschelmehl von Varel nur einen geringen Handelswerth.

Im Departement Finisterre und im Departement de la Manche wird das aus Seemuscheln erzeugte Düngemittel mit gepulverten Seesternen, Polypen, Fischen etc.

Digitized by Google

vermischt. Durch die nämlichen oder durch ähnliche stickstoffreiche Zusätze würde auch das Vareler Fabrikat leicht zu verbessern sein.

Analyse der Asche von Artemisia maritima L.;

von

Demselben.

Die der Analyse unterworfene Artemisia maritima L. stammt von einem dem Meere zugänglichen Boden; sie wurde um die Mitte des Monats Juni, ungefähr 10 Wochen vor dem Blühen, gesammelt.

	Die grünen Th.	Die Wurzel.
Wassergehalt in 100 Theilen	86,8	55,3
Aschenprocente der frischen Pflanzentheile	2,6	1,7
Aschenprocente der trocknen Pflanzentheile	19,4	3,9
Kali	16,04	13,77
Natron	7,32	19,91
Kalk	8,31	10,89
Magnesia	2,24	3,32
Phosphorsaures Eisenoxyd	2,66	10,73
Phosphorsaure Thonerde	3,49	3,07
Schwefelsäure	4,79	15,41
Phosphorsäure	1,83	2,45
Kieselsäure	5,06	7,67
Kohlensäure	7,69	9,98
Chlornatrium	40,57	2,80
	100,00	100,00.
(Kohle und Sand	4,71	12,51)
(Verlust	0,79	0,93)

Die Aschen enthalten ausserdem Spuren von Manganoxydoxydul.

Die Zusammensetzung des Bodens, auf welchem der Seewermuth gewachsen ist, wurde Bd. 88, Heft 2, S. 186 dieser Zeitschrift ausführlich mitgetheilt. Kali und Natron betreffend, so zeigte sich, dass 100 Theile des angeschwemmten Landes (bei 100° getrocknet) enthalten:

Digitized by Google

	Kali	Natron
in Wasser löslich	0,009	0,098
in verdünnter Salzsäure löslich	0,132	0,283
durch conc. Schwefelsäure aufschliessbar	1,053	0,449
	1,194	0,830.

An Chlornatrium fanden sich ..... 1,19 Procent.

Aufbewahrung des Chloroforms.

Es ist schon öfters beobachtet, dass das Chloroform mit der Zeit zuweilen eine stark saure Reaction von Salzsäure annimmt. Eine solche Veränderung ist besonders bei Anwendung desselben zu Inhalationen sehr unangenehm, ja gefährlich. Sie wird durch das Licht bewirkt. Im directen Sonnenlichte tritt sie schon nach wenigen Tagen, im zerstreuten Tageslichte zwar später, aber doch ganz entschieden ein, dagegen im Dunkeln aufbewahrt hielt sich das Chloroform vollkommen neutral.

Wp.

Ueber die Farben der Banknoten.

Vor mehreren Jahren ereignete es sich, dass die griechischen Banknoten, die je nach ihrem Geldwerthe verschiedene Farben hatten, welche jedoch unglücklicher Weise organischen Ursprungs waren, einer sehr strafbaren Verfälschung unterlagen. Diese Banknoten-Verfälscher wussten die Farbe der 10 Drachmen Werthhabenden mittelst verdünnter Salpetersäure in eine röthliche umzuwandeln, eine Farbe, welche die 25er hatten, mittelst Benzin oder Terpentinöl die lithographische Tinte auszulöschen und statt 10 — 25 einzuschreiben. Die Staatsbank verlor damals ungefähr gegen 100,000 Drachmen. Es handelte sich damals darum, neue Banknoten zu machen, und diese neuen wurden einer amerikanischen Gesellschaft übertra-

Digitized by Google

gen. Als Mitglied der Commission in Betreff der Bestimmung der Farben, die diese nun haben sollten, der Embleme, der Kreise und der Zahlen etc., schlug ich die Chromfarben vor und so geschah es auch, dass theils Chromgrün und Chromzinnober dazu gewählt wurden, welche Farben tief in die Masse des Papiers eingedruckt sind; so blieben die neuen Banknoten seit vielen Jahren vor jeder Art von Verfälschung gesichert und die griechischen Banknoten sind zu den schönsten zu zählen. Ein sonderbarer Zufall, in jeder Beziehung interessant, giebt mir Anlass, diesen Gegenstand zur Sprache zu bringen und die Aufmerksamkeit der Bank-Direction auf diesen Gegenstand zu lenken. In den Tagen der Furcht und Angst, den 19., 20. und 21. Juni, wo man in Sorge stand, durch eine allgemeine Plünderung Alles zu verlieren, versteckten die Leute alle ihre Kleinode, Geld und Banknoten an die nächst besten Plätze. So traf es sich, dass eine Familie mehr als 30 Stück 100 Banknoten in einen alten Wasserkrug steckte und diesen in einen Korb, der mit Pferdemist gefüllt in einen Stall gestellt wurde. Da während eines ganzen Monates Furcht obwaltete, als möchten sich diese traurigen Scenen von Neuem wiederholen, so blieb der Korb mit seinen darin versteckten Banknoten an seiner Stelle. Nach ungefähr einem Monate wurde der Korb entleert, die Banknoten herausgenommen, jedoch alle rothen Embleme und Verzierungen zeigten sich tiefbraunschwarz und auch vollkommen schwarz; nur die durch das Chromgrün gezeichneten Stellen behielten ihre grüne Farbe. Da ich von Seite der Staatsbank-Direction zu Rathe gezogen wurde, so gab ich die einfache Erklärung, dass in Folge des sich entwickelten Schwefelwasserstoffgases und Schwefelammoniums auf das chromsaure Bleioxyd — Bleizinnober, schwarzbraunes und schwarzes Bleisulfuret sich gebildet habe, und durch Gegenversuche auf andere Staats-Papiere mit diesen Reagentien liess sich die Richtigkeit dieser Erklärung bestätigen. Die Bank löste diese Papiere ein.

Digitized by Google

Da sich solche Fälle vielleicht in einem Jahrhundert nicht wieder ereignen dürften, hielt ich es der Rücksprache mit Chemikern nicht unwerth zu bestimmen, welche Farben wohl die geeignetsten zu Banknoten seien, um nun diese Sache der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Dr. X. Landerer.

Nachdem es Mathieu Plessy (*Repert. de Chimie appl. Dcbr. 1862. — Dingler's Polyt. Journ. 167. 397.*) gelungen ist, durch Lösen von 1 Kilogrm. zweifach-chromsaurem Kali in 10 Kilogrm. kochenden Wassers, Zusatz von 3 Liter zweifach-phosphorsaurem Kalk und 1 Kilogrm., 250 Grm. Kassonade und öftern Zusatz von kaltem Wasser, um die Reaction zu mässigen, und Absetzen ein schönes Grün zu erzeugen, das am Lichte unveränderlich, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden soll, welches auch Säuren nicht leicht zerstören, so würde durch Anwendung desselben Landerer's Wunsch erreicht werden. B.

Digitized by Google

II. Monatsbericht.

Untersuchungen über den Luftgehalt der Wässer und Beobachtungen über die Bedeutung der Kohlensäure, des Stickstoffs und Sauerstoffs in den süssen trinkbaren Wässern. Physikalische und chemische Eigenschaften derselben;

von Lefort. — Bericht von Poggiale.

Wohl kein Gegenstand ist des Studiums würdiger als das trinkbare Wasser. Dieses ist so nothwendig für unsere häuslichen Bedürfnisse, spielt eine so bedeutende Rolle in der Industrie, in der Ernährung der Menschen und Thiere, seine hygienischen Eigenschaften sind von so grossem Einflusse auf die Gesundheit der Bevölkerung, dass diese Frage stets die bedeutensten Hygienisten und auch die Civilverwaltungen in Anspruch genommen hat. Von Hippokrates bis auf unsere Tage hat man die der Gesundheit zuträglichsten Wässer untersucht. Die zahlreichen Wasserleitungen in Rom, welche jedem Einwohner täglich 1000 Liter Wasser geliefert haben sollen; die, welche die Römer in allen ihrer Herrschaft unterworfenen Ländern anlegten; die Sorge der Municipalverwaltung von Paris, stets gutes Wasser den Bewohnern zu liefern; die Arbeiten zu Lyon, Marseille, Bordeaux, Toulouse etc.; die zahlreichen Untersuchungen von Chemikern, Aerzten, hygienischen Commissionen beweisen, dass Nichts die Wissenschaft und die Verwaltung mehr interessiren kann, als die Wahl und die Menge des Trinkwassers.

Die Arbeit Leforts beschäftigt sich in grossem Umfange mit den Erfordernissen eines guten Wassers.

Physikalische Charaktere der Trinkwässer.

Das Wasser muss klar, farblos, geruchlos, lufthaltig, von frischem und durchdringendem Geschmack sein. Heute wie vor 2000 Jahren weisen selbst die ärmsten Leute trübes und warmes Wasser zurück, es gilt hier der von Arago citirte Ausspruch eines englischen Ingenieurs:

Digitized by Google

das Wasser muss wie Cäsars Gattin erhaben sein über jeden Verdacht.

Klarheit der Trinkwässer.

Die Klarheit ist ein wesentlicher Charakter des Trinkwassers, ist aber zur Erkennung der guten Qualität unzulänglich: destillirtes Wasser, Eis- und Schneewasser, gypshaltiges Brunnenwasser sind als Trinkwässer unbrauchbar, trotz dem sie farblos und transparent sind.

Nach Dupasquier können trübe, erdige Theile enthaltende Wässer die Functionen der Verdauung stören; es ist sicher, dass der Gebrauch trüber Wässer Ekel erregt, und dass man sie durch Filtration klären muss.

Quellwasser und Wässer, welche aus Felsen sprudeln, sind meistens zu allen Zeiten klar; Flusswässer namentlich beim Anschwellen trübe, so der Nil, die Seine, Marne, Rhone, Saone, Loire. Das Nilwasser enthält im Liter bis 8 Gramm erdige Theile suspendirt, die Seine ist jährlich während 179 Tagen trübe, 17 von Poggiale angestellte Analysen ihres Wassers zu verschiedenen Jahreszeiten aus vollem Strome am Pont d'Ivry (also beim Eintritt des Flusses in die Stadt) geschöpft ergaben:

1) das Maximum der suspendirten Stoffe ist im Liter 0,118, das Minimum 0,007 Grm.;
2) die Quantität dieser Stoffe ist dem Wasserstande proportional;
3) die grössten Zahlen wurden während des Winters nach reichlichem Regen gefunden.

Boutron und Boudet finden als Maximum in der Marne (Pont de Charenton) 0,180 Grm., in der Seine (Pont d'Ivry bis Chaillot bis zum Austritt des Flusses aus der Stadt) 0,120 Grm. suspendirte Stoffe im Liter.

Der Schlamm der Seine besteht aus organischer Substanz 3,39; Carbonaten von Kalk und Magnesia 60,31; Kieselsäure 35,60. Die organische Substanz vermehrt sich beträchtlich während langer Trockenheit und während der warmen Jahreszeit, daher im Sommer die Nothwendigkeit, das Wasser völlig zu klären und die Reservoirs sorgfältig zu reinigen. In geringer Quantität und nicht verändert sind die organischen Substanzen nicht schädlich, in grössere Menge und in Gährung machen sie das Wasser ungesund und gefährlich. Bei 10—20° C. erleiden sie noch keine Veränderung, steigt aber die Temperatur von 20—25°, und ist das Wasser in Reservoirs

Digitized by Google

eingeschlossen, so entsteht Fäulniss und schädliche Gasentwickelung, wie es einige Male bei den Reservoirs von Passy bemerkt wurde, die einen ekelhaften Geruch ausströmten. Das Wasser darf nicht gebraucht werden, ohne dass es vorher filtrirt ist; das Klären durch Absetzenlassen ist unzureichend, wie viele Versuche zeigten: 10 Tage lang ruhig hingestelltes Wasser war noch nicht klar. Die bedeutend erhöhte Temperatur lässt in dem Wasser Infusorien entstehen, die das Wasser inficiren.

Man hat zur Filtration des Wassers eine grosse Menge Methoden angegeben; es sind, sagt Arago, in England Millionen dafür verausgabt, und diese Versuche sind der Ruin vieler bedeutender Compagnien geworden. Die ingeniösesten Apparate sind die zu Chelsea in England, die von Fonvielle, Souchon, Nadault de Buffon. Eine Hauptsache ist die schnelle und billige Reinigung der Filter, indem der auf der filtrirenden Sandschicht sich bald anhäufende Absatz ein grosses Hinderniss der Filtration ist. Sandiges Erdreich kann man als natürliche Filter benutzen, wie es bei dem Wasser von Toulouse der Fall ist, welches durch eine an den Ufern der Garonne sich hinziehende Bank von Sand und Kiesel fliesst; man muss jedoch auch hier seine Zuflucht oft zu künstlichen Filtern nehmen.

Die Filtrirgalerien zu Toulouse liefern schon seit mehreren Jahren eine nicht wenig beträchtliche Menge Wasser. Dasselbe hat man bei Glasgow beobachtet, wo man am Ufer des Clyde ebenfalls Galerien in einer Sandbank ausgegraben hat, indessen vermindert sich allmälig die Wassermenge, so dass man neue Galerien anlegen muss. Es ist jedoch zu erwähnen, dass das Wasser nach und nach Substanzen aufnimmt: so hatte das durch das zweite Filter von Toulouse erhaltene Wasser einen leichten Schlammgeschmack; ebenso fand Terme, dass aus der Rhone filtrirtes Wasser in einem reinen Behälter eine von dem Flusswasser differirende chemische Zusammensetzung hatte. Die mit dem Wasser der Seine in gleicher Weise angestellte Filtration ergab gypshaltiges und dem Pariser Brunnenwasser ähnliches Wasser. Lefort fand einige Male, dass Wasser, welches reichlich über den Platz des neuen Opernhauses floss, einen Rückstand von 2,04 Grm. pro Liter gab und 99 hydrotimetrische Grade zeigte.

Die gebräuchlichen Filter aus Sand, Kies, Wolle etc. entfernen nur mechanisch die im Wasser suspendirten Stoffe, absorbiren jedoch nicht faulige organige Substanzen und

Digitized by Google

die aus ihrer Zersetzung entstehenden Gase; es existirt aber wegen des hohen Preises kein ächtes Kohlenfilter.

Lefort erwähnt die Bedeutung der freien oder gebundenen Kohlensäure in den Wässern und giebt die Ursache der Elimination derselben in süssen Wässern an, die filtrirt sind und im Haushalte aufbewahrt werden.

Man filtrirt in den Haushaltungen das Wasser durch dünne und poröse Kalksteine. Das süsse Wasser, welches immer einen leichten Ueberschuss von Kohlensäure enthält, giebt diese an den Kalk ab. Bewiesen wird dieses, wenn man gewöhnliches Wasser bis zur sauern Reaction mit Kohlensäure sättigt: nach dem Filtriren durch Kalkstein ist das Wasser völlig neutral, während es vorher Lackmuspapier lebhaft röthet. Aus demselben Grunde schmeckt Quellwasser aus Granitboden angenehm, filtrirtes Flusswasser fade. Um zu untersuchen, ob die Elimination der Kohlensäure eine chemische oder eine physikalische Ursache habe, behandelten Lefort und Lambert feinen Sand mit Salzsäure, um die Carbonate zu entfernen, und wuschen mit destillirtem Wasser, bis dieses Lackmuspapier nicht mehr röthete. Es wurde mit dem natürlichen Mineralwasser von Condillac operirt, das gashaltig ist, und sauer reagirt. Es wurde mit destillirtem Wasser verdünnt, durch den präparirten Sand filtrirt und verlor seine Kohlensäure.

Die Versuche, ob ebenso durch Sand filtrirtes Wasser Elemente der Luft verliere, ergab Folgendes:

	Nicht filtrirtes Wasser.				
	1.	2.	3.	Mittel.	
Stickstoff	14,92	14,92	14,53	14,79	C.C.
Sauerstoff	7,18	7,18	6,57	6,97	„
Summe des Luftgehaltes	22,10	22,10	21,10	21,76	C.C.
	Filtrirtes Wasser.				
Stickstoff	13,06	13,06	12,23	12,78	C.C.
Sauerstoff	5,91	5,91	5,77	5,86	„
Summe des Luftgehaltes	18,97	18,97	18,00	18,64	C.C.

Das filtrirte Wasser hat demnach 3,12 C.C. Luft vom Liter verloren in Folge einer einfachen physikalischen Action, indem es poröse Stoffe passirte. Man weiss ja von der Kohle schon lange, dass sie sehr bedeutende Mengen

Digitized by Google

Gas absorbirt. Vor fast einem Jahrhundert hat Parmentier bei dem Wasser der Seine ähnliche Beobachtungen gemacht.

Temperatur.

Schon Hippokrates sagt: „die besten Wässer seien im Winter temperirt, im Sommer frisch." Frisches Wasser löscht schnell und anhaltend den Durst und befördert die Verdauung, dagegen Wasser, welches fast die Temperatur der Atmosphäre annimmt, erregt Ekel und stört die Verdauungsfunctionen. Kaltes Wasser im Winter ist unangenehm und hat schlimme Folgen. Bei einer Temperatur von 0° C. oder etwas darüber oder darunter sind die Schleimhäute der Luftwege zu Entzündungen geneigt, so dass kaltes Wasser Lungenkrankheiten erzeugen kann. Guérard hat in den *Annales d'hygiène et de médecine légale* eine Arbeit über die Gefahr des kalten Wassers veröffentlicht.

Die Temperatur des Wassers ist eine wesentliche Gesundheitsbedingung, und man kann sagen, ein Wasser sei gut, das 10 bis 14° C. zeigt, es erscheint frisch, wenn die Atmosphäre 20 bis 25° C., temperirt, wenn diese 0° C. oder darunter zeigt. Quellwasser hat gewöhnlich 12 bis 14° C., Flusswasser variirt mit der Luftwärme. Dupasquier fand das Wasser der Rhone im Winter 0° C., im Sommer bis 25° C. warm; Grellois constatirte die Schwankungen der Temperatur der Mosel 1857 von 0°, 1° bis 24,3° C. Im August 1856 zeigte die Seine 24,50° C., 1857 25,50° C., im Juni 1858 27° C., im Juli 1859 27° C. Es schwankte die Temperatur dieses Flusses in zwei Jahren zwischen 0° und 26,8° C. Deshalb versorgen sich viele Städte unter grossen Ausgaben mit Quellwasser, so Rom, Brüssel, Glasgow, Edinburgh, Metz, Strasburg, Besançon, Dijon, Grenoble, Montpellier, Bordeaux, Narbonne, Havre etc., denn ein Mittel, um beträchtliche Wassermengen frisch zu erhalten, besitzen wir noch nicht. Der Vorschlag Terme's: Wasser durch langes Zurückhalten in den Reservoirs abzukühlen, würde beinahe ein Jahr dazu erfordern: die im Frühling gefüllten Reservoirs würden im Herbste endlich eine Temperatur von 12° C. haben. Die Bewohner der Städte, welche nur Flusswasser haben, trinken im Sommer lauwarmes, im Winter eisigkaltes Wasser. Rougier und Glénard fanden in Lyon die Temperatur der Rhone im Sommer zwischen 20 und 25° C., im Winter zwischen 2 und 3° C., am 21. und 22. Juni 1861 war es 17 bis 20° C. warm trotz eines langen Laufes durch ein Kieslager.

Digitized by Google

Die Temperaturuntersuchungen des Seinewasser gaben folgende Resultate:

		Im Flusse.	In den Reservoirs von Chaillot mit bedeckten Bassins.	An der Fontaine von Boule rouge 5 Kilom. Reservoirs.
August	1856	24,50° C.	24,70° C.	23.60° C.
„	1857	25,50 „	25,00 „	24,00 „
Juni	1858	27,00 „	27,20 „	25,20 „
Juli	1859	27,00 „	26,20 „	25,00 „

Es ergiebt sich hieraus, dass durch die der heutigen Industrie zu Gebote stehenden Mittel, eine Erfrischung des Wassers, das eine grosse Stadt versorgen soll, unmöglich ist.

In gut eingerichteten Wasserleitungen von gehöriger Tiefe bleibt die Anfangstemperatur des Quellwassers dieselbe. Die Keller des Pariser Observatoriums haben seit 1783 ihre Temperatur von 11,82° C. behalten. Die Physiker geben an, dass die Temperatur in einer Tiefe von 8 — 10 Meter invariabel sei. Quételet hat bewiesen, dass die täglichen Maxima und Minima nicht einmal zu 1 Meter Tiefe einen Einfluss äussern; dass die Maxima und Minima eines Monats sich in der Tiefe allmälig abschwächen bis zu einem constanten Puncte, dass sie erst nach 6 Monaten in der Tiefe von 10 Meter anlangen, und dass in den strengsten Wintern der Frost nur 50 — 60 Centimeter in den Boden eindringe. Man kann also folgern, dass die Sonne in der Tiefe von 1,50 — 2 Meter nur schwach wirkt. Die Quelle von Rosoir versorgt durch eine 16 Kilometer lange Leitung Dijon, das Wasser hat die Temperatur der Quelle von 10° C. Der Aquäduct ist durch ein Gewölbe abgeschlossen, welche das Eindringen der äussern Luft hindert, ebenso ist es mit dem Wasser von Arcueil. Commaille und Lambert, zwei Militär-Apotheker, haben gefunden, dass die Quellwässer, welche Rom versorgen, das ganze Jahr frisch sind; so Aqua Félice, das seine Quelle etwa 20 Kilometer von Rom hat und zum Gipfel des Quirinal geleitet wird. Seine Temperatur ist 16° C., während im Schatten 28° C. sind, und ist fast stets dieselbe trotz des langen Laufes in einem über dem Boden befindlichen Aquäduct. Aqua Vergine in einer unterirdischen etwa 14 Miglien ($3^1/_2$ deutsche Meile) langen Leitung durch die Villa Borghese nach Rom schmeckt sehr angenehm, ist völlig klar und zeigt 14° C.; eau argentine, eau de soleil sind klar, im Sommer frisch, angenehm,

Digitized by Google

mit 15° C.; Aqua Paulina hingegen, das grösstentheils aus den Seen Bracciano und Martignano kommt und nach dem Janiculus geführt wird, hat eine variable Temperatur, warm im Sommer, kalt im Winter; es zeigte im Juli 28 C., die Luftwärme stieg bis 35° C., war aber in dem Augenblicke des Versuches auf dem Janiculus 22,5° C. Am 25. September 1861 zeigte die Quelle des Wassers von Narbonne 15° C., am Ausfluss der Leitung am Hôtel de Ville 20° C.; dies lag an der mangelhaften Leitung, die gegen atmosphärische Einflüsse nicht abgeschlossen war.

Luftgehalt der Wässer.

Schon im frühesten Alterthume hat man Gewicht gelegt auf die Anwesenheit von Luft in den zum Trinken bestimmten süssen Wässern. Diese enthalten variable Mengen von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Letztere giebt dem Wasser einen angenehmen Geschmack und wirkt auf die Verdauungsorgane nützlich, eben so die atmosphärische Luft. Man weiss, dass dieser Gase beraubte Wässer, wie das destillirte Wasser, fade und unverdaulich sind.

Sauerstoff und Stickstoff stammen aus der Atmosphäre, die Kohlensäure aus dem Boden, durch welchen das Wasser fliesst. Boussingault und Lévy haben gezeigt, dass die Luft aus einem Boden, der ein Jahr nicht gedüngt wurde, 22 — 23 mal so viel Kohlensäure als die Atmosphäre enthält, und dass man in einem seit 8 Tagen gedüngten Boden 245 mal so viel davon findet. Jedoch nimmt das Wasser aus der Atmosphäre eine bedeutende Menge Kohlensäure auf, die durch die Pflanzen nicht absorbirt wird, und trägt so zur Reinigung der Luft bei.

Ueber das Volumen des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Kohlensäure in gutem süssem Wasser angestellte Versuche ergaben Folgendes:

I. Quellwässer.	Beobachter.	Stickstoff im Liter.	Sauerstoff im Liter.	Kohlensäure im Liter.
Am Schlachthause in Rheims, gebohrter Brunnen	Maumené	0,016	0,005	0,017
Quelle Brégille in Besançon *)	Deville	0,014	0,007	0,022
Quelle Arcier bei Besançon **)	Deville	0,015	0,005	0,020

*) Von einem Stadtbrunnen genommen.
**) An der Quelle geschöpft.

Digitized by Google

I. Quellwässer.	Beobachter.	Stickstoff im Liter.	Sauerstoff im Liter.	Kohlensäure im Liter.
Quelle la Moullière bei Besançon*)...	Deville	0,015	0,006	0,039
Quelle Roye bei Lyon**).....	Boussingault	0,015	0,006	0,031
Quelle Ronzier bei Lyon.....	Dupasquier	0,015	0,006	0,033
Quelle Fontaine bei Lyon.....	Dupasquier	0,015	0,006	0,031
Quelle Neuville bei Lyon.....	Dupasquier	0,015	0,005	0,039
Quelle von Sablon in Metz.....	Langlois	0,013	0,006	0,017
Quelle von Dijon***)	Deville	0,016	0,007	0,023
II. Flusswässer.				
Wasser der Vesle..	Maumené	0,018	0,008	0,004
„ „ Garonne	Deville	0,015	0,008	0,017
„ des Doubs..	„	0,018	0,009	0,017
Wasser der Rhone bei Genf	„	0,018	0,008	0,008
Wasser der Rhone bei Lyon	Bineau	0,016	0,008	0,012
Wasser der Saone..	„	0,013	0,006	0,012
„ „ Loire ..	Janicot	0,017	0,008	0,012
„ des Rheins .	Deville	0,015	0,007	0,007

13 während zweier Jahre angestellte Versuche Poggiale's mit Seinewasser von der Ivrybrücke, unter Differenzen von Temperatur, Barometerstand, Wasserhöhe und Trockenheit geschöpft, ergaben:

1) es enthält das Seinewasser im Mittel in 1000 Grm. 0,023 Liter Kohlensäure, 0,009 Sauerstoff, 0,020 Stickstoff;

2) die Verhältnisse der Gase und speciell der Luft variiren sehr;

3) der Gehalt an Luft und Kohlensäure ist beträchtlicher im Winter als im Sommer;

4) es enthält weniger Sauerstoff im Sommer als im Winter;

5) der Gehalt an Sauerstoff ist im Mittel 31,03 in 100 Theilen Luft;

6) es absorbirt eine grosse Menge Sauerstoff, wenn man es mit diesem in Contact bringt.

Gutes Quellwasser enthält also auf 1000: 5—7 C.C. Sauerstoff, 13 — 16 C.C. Stickstoff, 17 — 39 C.C. Kohlensäure; Flusswasser 6 — 9 C.C. Sauerstoff, 13 — 20 C.C.

*) An der Mündung eines unterirdischen Kanals geschöpft.
**) Aus einem Stadtreservoir genommen.
***) Aus einem Stadtreservoir genommen.

Digitized by Google

Stickstoff, 7 — 23 C.C. Kohlensäure: ersteres hat demnach weniger Sauerstoff und mehr Kohlensäure als letzteres.

Der atmosphärische Druck übt auf das in den Wässern enthaltene Volumen Luft und Kohlensäure einen grossen Einfluss aus. Boussingault fand in dem Strom von Basa in den Cordilleren 3000 Meter über dem Meeresspiegel nur 3 C.C. Kohlensäure und 11 C.C. atmosphärische Luft, bei 3600 Meter enthielt das Wasser nicht mehr genug Luft, um Fischen das Leben zu erhalten. Endemische Krankheiten in diesen Bergen, wie der Kropf, sind durch den Gebrauch dieses Wassers verursacht.

Alle trinkbaren Wässer von guter Qualität enthalten Kohlensäure; Péligot fand im Seinewasser 22,6 C.C. dieses Gases, in den Monaten December, Januar, Februar und März steigt nach Lefort der Gehalt auf 24 oder 25 C.C. Man hat den Quellen aus krystallinischem Boden den Vorzug geben wollen vor solchen aus sedimentären Schichten, weil diese viel Kiesel und wenig kohlensauren Kalk enthalten. Lefort hält gerade die letzteren für die besseren, weil sie durch den langen Contact mit der Luft eine grosse Menge Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff haben und Seife lösen, ohne sie zu coaguliren, so dass sie sowohl zum Trinken als zum häuslichen Gebrauch nichts zu wünschen übrig lassen. Wenn man von der Natur und Quantität der Mineralbestandtheile, von der Temperatur und Klarheit der süssen Wässer absieht, so müssen sie, um trinkbar zu sein, im Mittel 17 C.C. Stickstoff und 8 C.C. Sauerstoff enthalten. Das sicherste Mittel, Wasser mit Luft zu versehen, ist die Circulation in der freien Luft oder Erneuerung der Oberfläche durch Fall und Abfluss. Lefort beschäftigt sich mit Beantwortung der Fragen: wie langer Zeit bedarf es, um Quellwasser mit den Luftelementen zu sättigen von dem Augenblicke an, wo es zu Tage tritt, bis zu seiner Verwendung? welches sind die günstigsten Bedingungen, unter welchen diese Wässer in Bezug auf Luftgehalt den fliessenden Wässern ähnlich sein können?

Leicht mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser wurde durch Kochen von aller Luft befreit, noch kochend in ein Sandsteingefäss gebracht und sorgfältig verschlossen. Dieses luftfreie Wasser wurde dann eine bestimmte Zeit einer fortgesetzen Filtration unterworfen, damit es wieder Luft absorbirte.

An der Concordiabrücke geschöpftes Seinewasser enthielt im November im Liter 60 C.C. Kohlensäure frei und

Digitized by Google

gebunden, 14,61 C.C. Stickstoff, 7,69 C.C. Sauerstoff. Dasselbe Wasser durch Kochen luftfrei gemacht enthielt nach dem Contact mit der Luft:

	Nach $^1/_2$ St. C.C.	Nach 1 St. C.C.	Nach 2 St. C.C.	Nach 6 St. C.C.
Freie und gebundene Kohlensäure	24,75	24,20	25,05	25,41
Stickstoff	12,36	12,74	12,94	13,20
Sauerstoff	4,90	5,32	6,07	6,57
Summe des Luftgehalts	42,01	42,26	44,06	47,18

Es war also fast der ganze durch das Kochen entstandene Luftverlust gedeckt.

Eine zweite von Poggiale und Lambert in derselben Weise unternommene Versuchsreihe ergab:

	Nach $^1/_2$ St. C.C.	Nach $1^1/_2$ St. C.C.	Nach $2^1/_2$ St. C.C.
Stickstoff	13,44	12,40	12,79
Sauerstoff	5,63	6,51	6,87
Summe	19,07	18,81	19,66

Die Temperatur des Wassers war im Augenblicke des Versuches 17° C. Wasser absorbirt im Sommer weniger Gase als im Winter; im Juli und August 1853 bei einer Temperatur zwischen 19 und 26,3° C. enthielt Seinewasser 5 — 7 C.C. Sauerstoff, dagegen im Winter 10, 11 selbst 12 C.C.

Ein schon altes Experiment Bineau's mit einer Quelle vom Gipfel des Pilatus bestätigt diese Resultate. Er fand bei einer Temperatur von 8° C. und 0,657 M.M. Druck:

	Wasser von der Gier-Quelle C.C.	Wasser von mehreren Fällen C.C.
Kohlensäure	5,9	1,6
Sauerstoff	4,9	7,5
Stickstoff	4,0	16,1
Summe	14,8	25,2.

Die verlorene Kohlensäure wird durch Sauerstoff und Stickstoff ersetzt, zugleich bildet sich kohlensaurer Kalk.

Lefort ermittelte das Volumen Luft, welches das Wasser des artesischen Brunnens von Paris in einer bestimmten Zeit absorbirt. Dieses hat einen etwas schwefli-

Digitized by Google

gen Geruch, 27° C. Temperatur, ist eisenhaltig und alkalisch und enthält nach Poggiale und Lambert in 1000 C.C. 7 C.C. freie oder an Bicarbonate gebundene Kohlensäure und 17,10 C.C. Stickstoff. Lefort findet 33,84 C.C. Kohlensäure gebunden und frei. Es muss also das Wasser von Passy, ehe es zum Trinken tauglich ist, lufthaltig gemacht werden. Der Luft ausgesetzt und eine bestimmte Zeit in Bewegung erhalten enthielt es:

	Nach $^1/_2$ St.	Nach 1 St.	Nach 2 St.	Nach 5 St.	Nach 10 St.
Kohlensäure	33,89	33,92	33,98	34,05	34,55
Stickstoff...	19,90	19,08	18,38	17,30	15,55
Sauerstoff ..	5,70	7,30	8,61	8,90	9,17
Summe	59,49	60,30	60,97	60,22	59,27.

Die erste Veränderung, welche Quellwasser an der Luft erleidet, ist Verlust an gebundener Kohlensäure und Substitution durch Stickstoff und Sauerstoff; mit Vergrösserung der Oberfläche nimmt es aus der Atmosphäre Kohlensäure auf, die dann eine entsprechende Menge Stickstoff und Sauerstoff eliminirt; je mehr Kohlensäure ein süsses Wasser enthält, desto weniger von den andern Gasen. Dasselbe Phänomen der Deplacirung zeigt sich auch zwischen Sauerstoff und Stickstoff. Die in dieser Hinsicht angestellten Versuche von Poggiale und Lambert ergaben:

	Stickstoff C.C.	Sauerstoff C.C.	Summe C.C.
Wasser in einer Röhre, letztere central in mit Kohlensäure gefüllter Flasche	17	0	17
Wasser in einem Hahne (22. Februar 1862)	14	2	16
Wasser am 26. December 1861 der Luft ausgesetzt	12	5	17

Lefort und Jutier haben diese Deplacirung eines Gases durch ein anderes schon in ihrer Arbeit über die Mineralwässer von Plombières beobachtet. Daraus ein Beispiel:

	Gasvolumen im Liter	Sauerstoff in 100 Th.	Stickstoff in 100 Th.
Quelle Nr. 5 der Leitung des Thalweg, Temperatur 65,21° C.	12,6	15,9	84,1
Quelle Nr. 5, Wasser während 21 Stunden im Bassin der Quellentemperatur ausgesetzt.....	13,5	27,7	72,3
Quelle Nr. 5 der Seifengalerie bei 40,46° C.....	16,4	25,1	74,9
Quelle Nr. 5, im Bassin der Quellentemperatur 21 Stunden ausgesetzt	16,3	27,9	70,3

Digitized by Google

Man sieht hieraus, dass der Luft ausgesetztes Mineralwasser schnell Sauerstoff absorbirt und Stickstoff verliert, bis beide Gase sich wie 28 : 70 verhalten.

In welcher Weise die Ingenieure den Luftgehalt der Wässer reguliren, gehört nicht hierher; sie besitzen sehr wirksame Mittel, die bei bestimmten Leitungen angewendet werden. Dugué, Oberingenieur des Marne-Departements, giebt an, dass die Kohlensäure über dem Wasser keineswegs eine beständige Decke bilde, die allen Contact des Wassers mit der atmosphärischen Luft hindere. Aus den Untersuchungen von Lefort, Bineau und Hervé-Mangon geht hervor, dass die Quellwässer mit gut construirten Leitungen leicht die ihnen fehlende Luftmenge absorbiren.

Commaille und Lambert haben gezeigt, dass das Wasser von Rom hinlänglich lufthaltig sei. Es enthält im Liter:

	Kohlensäure C. C.	Stickstoff C. C.	Sauerstoff C. C.
Aqua Félice	24,70	23,55	6,90
„ Vergine	24,44	15,75	7,89
„ Pauline	7,78	16,06	8,92
Tiber	16,00	20,00	8,00

Das Wasser der Tiber ist jedoch stets trübe, enthält 0,456 Grm. feste Stoffe, zeigt 29° am Hydrotimeter und variirt in seiner Temperatur; ist also nicht trinkbar.

Feste Substanzen und organische Stoffe in den Wässern.

Man hat behauptet, dass die reinsten Wässer die besten seien, so das Wasser des See's von Gérardmer in den Vogesen, bei welchem weder Chlorbaryum, noch oxalsaures Ammoniak oder salpetersaures Silberoxyd eine Reaction zeigt und das nur Spuren alkalischer Salicate enthält; die Wässer von Chalet de Compas bei Allevard, die aus Protogynfelsen entspringen und im Liter nur einige Milligramme fester Substanz haben; das Wasser der Loire an der Quelle, das nur geringe Quantitäten Salze einschliesst. — Es ist diese Ansicht eine irrthümliche.

Nach Jolly sind die salzigen Stoffe zur Erhaltung des Lebens nothwendig, sie werden wie die Nahrungsmittel absorbirt, bilden die Knochen und spielen eine bedeutende Rolle im Organismus. Dasselbe giebt Dupasquier an. Boussigault sagt: „wir tranken auf dem Pic von Tolima Schneewasser, das uns und unsern Begleitern unangenehm erschien trotz seiner völligen Reinheit.“

Digitized by Google

Chossat stellte Versuche an über die Wirkung eines Nahrungsmittels, das nicht genug Kalk enthielt; die Resultate werden durch Boussingault bestätigt durch die Beobachtung der Knochenbildung des Schweines. Er zeigte, dass die assimilirte Menge Kalk 268 Grm. betrug, obgleich die consumirten Nahrungsmittel nur 98 Grm. Kalk enthielten, das inzwischen genossene Wasser enthielt 179 Grm. Kalk, Summe 277 Grm.

Dupasquier theilt die in den Wässern enthaltenen Salztheile in nützliche und schädliche. Chlornatrium, doppelt-kohlensaurer Kalk sind sehr nützlich, sogar unersetzlich, die nützlichen Salze sind die, welche man auch im Organismus findet; schädlich sind, wenigstens bei Uebermaass, Gyps, Chlorcalcium, Kalksalpeter, die sich in kleinen Mengen im Wasser finden.

In Wässern von guter Qualität findet man 1 bis 3 Decigramme feste Bestandtheile, darunter 5 bis 15 Centigramme kohlensauren Kalk; bei einem Gehalte unter 1 Decigramm nähern sie sich dem destillirten Wasser, über 3 Decigramme sind sie nach Belgrand incrustirend, kochen schlecht Hülsenfrüchte und zersetzen Seife; steigt die Menge der Salztheile über 5 Decigramme, so bedient man sich dieses Wassers nur im Nothfalle.

Nach Lefort muss ein trinkbares Wasser 10 — 24° am Hydrotimeter zeigen, (nach Boutron und Boudet), genug Mineralsalze enthalten, um an der Knochenbildung Theil nehmen zu können, muss viel reicher sein an alkalischen und erdigen Bicarbonaten als an Gyps und zu allen Jahreszeiten gleiche Zusammensetzung zeigen. Er theilt die s. g. trinkbaren süssen Wässer in zwei unterschiedene Gruppen:

1) Bach- und Flusswasser,
2) Quellwasser,
   a. Quellwasser aus sedimentärem Boden,
   b. „ „ krystallinischem Boden.

Bach- und Flusswasser zeigt variirende physikalische und chemische Charaktere, es ändert seine Temperatur mit der Atmosphäre, ist oft trübe und ändert seine gasigen und mineralischen Bestandtheile bei verschiedenen Einflüssen, wie Schmelzen des Schnee's und Regen. Durch eine grosse Anzahl Analysen fand Poggiale im Seinewasser:

1) dass das Maximum der festen Bestandtheile im Liter 0,277 Grm., das Minimum 0,190 Grm. sei, im letzten Falle war durch Schneeschmelze der Fluss gestiegen;

Digitized by Google

2) dass es im Allgemeinen im Sommer an löslichen Theilen reicher sei als im Winter. — Bei der Rhone ist es umgekehrt. —

Von der Quelle bis zur Mündung eines Flusses beobachtete man folgende Unterschiede: an der Quelle hell, klar, frisch, enthält es mehr Kohlensäure und eine geringe Menge Salztheile, wird im Sommer trübe und weniger frisch, greift Silicatgesteine leicht an, löst durch die Kohlensäure verschiedene Salze, namentlich Kalk und Magnesia; in dem Maasse aber, als der Fluss von der Quelle sich entfernt, nimmt er Sauerstoff und Stickstoff auf, verliert Kohlensäure, Kieselerde, Kalk- und Magnesiacarbonate. So enthält die Seine viel weniger feste Theile bei Rouen als bei Paris.

Die Menge der organischen Substanzen ändert sich im Flusswasser durch Regengüsse, Pflanzen, Abflüsse, in welchen der Fäulniss unterworfene Stoffe enthalten sind, durch die Abgänge und Unrath grosser Städte; sie ertheilen dem Wasser einen unangenehmen Geruch und Geschmack und influiren ungünstig auf den Gesundheitszustand der Bevölkerung.

Die Analyse des Flusswassers auf Ammoniak führt man am besten nach der Methode von Boussingault aus (*Compt. rend. 36, 814. — Pharm. Centralbl. 1853. 369. — Fresenius, quant. Anal. 4. Aufl. 589*), nach welcher man noch 1 — 2 Hundertel Milligrm. Ammoniak im Liter bestimmen kann. Nach Poggiale (1853 und 1854) enthält das Seinewasser an der Austerlitzbrücke am linken Ufer mehr Ammoniak, wegen des Zuflusses der Bièvre, als am rechten Ufer: das Mittel aus drei Analysen war für das linke Ufer 135, für das rechte 20 Hundertel Milligrm. Ammoniak. Boudet fand 1859 in dem bei der Leitung von Asnières geschöpften Wasser 513, dagegen mitten im Flusse nur 28; Bussy am Port Anglais 17, bei Passy 43 Hundertel Milligrm. Ammoniak.

Nach Dumas ist die genaue chemische Analyse der Wässer in Bezug auf organische Stoffe unnöthig. Man stellt in einem Krug das zu untersuchende Wasser einen Monat an einen warmen Ort; verändert es weder Geruch noch Geschmack, so enthält es höchstens nur Spuren organischer Materien.

Weit von Städten entferntes Flusswasser ist zum Trinken wie zu Industriezwecken brauchbar; es ist sehr lufthaltig, leicht zu verdauen und enthält im Ganzen unerhebliche Quantitäten Mineralsubstanz: die Seine 0,241;

Digitized by Google

Loire 0,134; Garonne 0,136; Rhone 0,182; Saone 0,171; Isère 0,187; Rhein 0,231; Mosel 0,116.

Die süssen Wässer aus krystallinischem Boden, die aus den Tiefen primitiver, Uebergangs- und vulkanischer Gesteine kommen, haben eine mehr gleichmässige Temperatur als die oberflächlichen Quellen. Sie sind weniger lufthaltig als die laufenden Wässer und die aus sedimentärem Gestein, sind sehr klar und haben frischen, angenehmen Geschmack das ganze Jahr hindurch, zeigen oft unter 20° Hydrotimeter, enthalten viel Kohlensäure und Stickstoff, wenig Sauerstoff. Der geringe Salzgehalt verursacht schlechte Ernährung und endemische Krankheiten; die Analysen ergaben, dass die reinsten Wässer aus krystallinischem Boden kommen. Die Quellen aus sedimentären Schichten schliessen erdige Substanzen ein, deshalb ist ihre Zusammensetzung variabel, schmecken weniger angenehm, zeigen oft über 20° und enthalten wenig Sauerstoff und Stickstoff. Man hat für Besançon gefunden: Quelle Brégille 0,279 Grm. feste Bestandtheile, Moullière 0,308 Grm., Billecul 0,330 Grm., Arcier 0,283 Grm.; für Lyon: Quelle Roye 0,264 Grm., Ronzier 0,263 Grm., Fontaine 0,265 Grm., Neuville 0,230 Grm.; für Paris: Quelle Arcueil 0,527 Grm., Dhuis 0,293 Grm.; in dem Wasser der Quelle von Dijon 0,260 Grm. Nach Langlois enthält die Quelle des Thales von Monveaux bei Metz 0,170 — 0,211 Salztheile. Fleury findet den hydrotimetrischen Grad des Brunnenwassers auf dem Camp de Châlons 8 — 22. Commaille und Lambert finden in Rom im Aqua Felice 0,270 Grm., Aqua Vergine oder de Frevi 0,263 Grm., ersteres zeigt 21,5°, letzteres 18,25° Hydrotimeter. Die Menge der festen Bestandtheile übersteigt bisweilen 0,50 Grm. Es giebt also gutes und schlechtes Quellwasser ebenso wie gutes und schlechtes Flusswasser. Welchem von beiden, ob Quelle, ob Fluss, man zur Versorgung einer grossen Stadt den Vorzug geben soll, darüber lässt sich nach Michel Lévy und Tardieu a priori kein Urtheil fällen, die chemische Analyse und die ärztliche Erfahrung können allein entscheiden.

Man kann beide Arten Wässer zum Hausgebrauche verwenden, wenn sie klar sind, im Sommer frisch, im Winter temperirt, einen angenehmen Geschmack haben, 10, 18 oder 25° am Hydrotimeter zeigen, lufthaltig sind und so viel Mineralbestandtheile enthalten, dass sie an der Knochenbildung Theil nehmen können und keine

Digitized by Google

endemische Krankheiten erzeugen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Janvr., Févr., Mars 1863*). *Dr. Reich.*

Ueber die trinkbaren Wässer.

Bei einer Discussion der *Academie de médecine* über die trinkbaren Wässer standen sich mehrere Ansichten gegenüber:

1) nach Robinet und Bouchardat schadet die Gegenwart (bis zu einer gewissen Grenze) der verschiedenen Kalk-, Magnesia- und anderer Salze in den trinkbaren Wässern nicht der Gesundheit;

2) nach Jolly üben diese Salze und besonders die Kalksalze einen gefährlichen Einfluss auf die Gesundheit der Bevölkerung aus;

3) nach Bouchardat veranlassen gleichzeitig in den Wässern vorhandene vegetabilische Stoffe und Salze aus dolomitischem Boden die Kropfbildung und den Cretinismus.

Versuche haben ergeben: dass das im Wasser gelöste Kalkbicarbonat beim Kochen Kalkcarbonat fallen lässt, das sich den Nahrungsmitteln beimengen kann, aber auf dieselben weder physisch noch chemisch einwirkt; dass Gyps bei 100° C. mit Casein, einem der Hauptbestandtheile der Milch, mit Legumin eine unlöslich Verbindung eingeht und diese Stoffe der Ernährung entzieht, wenn er das Verhältniss von 50 — 60 Centigrm. im Liter Wasser übersteigt; dass in grossen Flüssen das Kalkbicarbonat nicht in einem grössern Verhältniss sein kann als 18 Centigrm. im Liter = 18 hydrotimetrischen Graden; dass diese Grade in den Flüssen und grossen Bächen Frankreichs im Mittel 12 — 15 betragen, nie über 25° hinausgehn; dass demnach die Bicarbonate und Sulfate des Kalks und der Magnesia die Bereitung der Nahrungsmittel nicht beeinträchtigen können, was die hundertjährige Erfahrung der Bevölkerung bestätigt.

Aus zahlreichen Analysen von Poggiale geht hervor, dass das Seinewasser im Mittel im Liter, in runder Zahl bei 0° C. und 0,76 M.M. Druck enthält:

Kohlensäuregas	23 C.C.
Stickgas	20 „
Sauerstoffgas	9 „

Digitized by Google

Kohlensauren Kalk	0,18	Grm.
„ Magnesia	0,02	„
Schwefelsauren Kalk etwa	0,01	„
Lösliche Kalk-, Magnesia- und Natronsalze	0,02	„
Stickstoffhaltige Verbindungen	0,01	„
Ammoniak	0,00015	„

also noch nicht 24 Centigrm. im Liter. Zahlreiche hydrotimetrische Versuche ergaben im Mittel 18°.

Das Dhuis-Wasser enthält im Liter:

Kohlensäuregas	29,00	C.C.
Stickgas	14,78	„
Sauerstoffgas	5,00	„
Kohlensauren Kalk	0,2100	Grm.
„ Magnesia	0,0240	„
„ Natron	0,0100	„
Schwefelsauren Kalk	0,0010	„
Chlornatrium	0,0110	„
Stickstoffhaltige Verbindungen	0,0130	„
Ammoniak	0,0000	„

Es befinden sich also in Lösung 293 Milligrm. oder 29 Centigrm., das Wasser zeigt 24° am Hydrotimeter, enthält nur Spuren organischer Stoffe und kein Ammoniak.

Schlüsse.

1) Gutes Trinkwasser muss drei Bedingungen erfüllen: angenehm schmecken, geeignet sein zur Darstellung der Nahrungsmittel und zur Wäsche.

2) Die Qualität der Trinkwässer, woher sie auch stammen, ob aus Fluss, Quelle oder Bach, hängt wesentlich ab von ihren chemischen und physischen Verhältnissen.

3) Die Charaktere guter Trinkwässer sind: sie müssen hell und klar sein, ohne Geruch und besondern Geschmack, dürfen weder Röhrleitungen noch Gefässe incrustiren. Am Hydrotimeter dürfen sie nicht mehr als 25° zeigen, müssen gehörig lufthaltig sein d. h. im Liter in Lösung haben 20 — 22 C.C. Stickstoff, 9 — 10 C.C. Sauerstoff, 20 — 25 C.C. Kohlensäure, dürfen nur Spuren organischer Materien und kaum 1 Centigrm. Nitrate, 10 — 15 Hundertel Milligrm. Ammoniak enthalten. Alles Wasser, das zersetzte oder im Zersetzen begriffene organische Stoffe enthält, ist zum Hausgebrauche zu verwerfen.

Digitized by Google

4) Das Seinewasser an der Ivrybrücke (beim Eintritt der Seine in die Stadt) ist als der Typus eines vorzüglichen Trinkwassers zu betrachten. (*Félix Boudet; Journ. de Pharm. et de Chim. Avril 1863.*) *Dr. Reich.*

Ueber die organischen Bestandtheile des Brunnenwassers; von Aug. Vogel.

Die Wichtigkeit, reines Wasser zum häuslichen Gebrauche in genügender Menge verwenden zu können, die Schwierigkeit, dies in grossen Städten zu bewerkstelligen und dass die Verunreinigungen sich meistentheils auf organische Verunreinigungen beschränken, setzen wir als genügend bekannt voraus und wenden uns sofort zu den Proben, die Aug. Vogel in München angestellt hat, wobei derselbe bemerkt, dass das Wasser aus verschiedenen Pumpbrunnen in quantitativer Hinsicht nur geringe Verschiedenheit zeigte.

Die Probe mit Uebermangansäure (*Polytechn. Journ. Bd. CLX. S. 55*) ergab, dass das Wasser eine 10 Milligramm Uebermangansäure zersetzende Menge organischer Substanzen per Liter enthielt, wogegen gutes Brunnenwasser nur 1 bis 2 Milligramm Uebermangansäure zersetzen darf.

Das untersuchte Wasser hinterliess beim Abdampfen einen Rückstand (zwischen 0,4 und 0,5 Grm. per Liter) von gelber Farbe und eigenthümlichem unangenehmen Geruch, welcher beim Erhitzen im Platintiegel mit stark russender Flamme brennt und den charakteristischen Geruch brennender stickstoffhaltiger Substanzen zeigt. Die zurückbleibenden mineralischen Bestandtheile wurden als unwichtig nicht weiter untersucht.

Beim Erhitzen des bei 120° C. getrockneten Rückstandes in einem Glasrohre entwickeln sich erst saure Dämpfe. Diese rühren von Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure in sehr geringer Menge her. Später entwickelt sich Ammoniak, welches beim Erhitzen des mit Natronkalk vermengten Rückstandes sogleich von Anfang an sehr deutlich auftritt und zwar enthält erwähnter Rückstand durchschnittlich 33,4 Proc. organischer Bestandtheile. Der Stickstoffgehalt des Rückstandes wurde durch Verbrennung mit Natronkalk und Auffangen der Producte in titrirter Schwefelsäure bestimmt und ergab sich als Mittel derselben der Stickstoffgehalt zu 0,657 Proc., was

Digitized by Google

auf die organischen Bestandtheile allein berechnet 1,9 Proc. Stickstoff beträgt. Dies entspricht 12,2 Proc. albuminartiger Substanzen und die organischen Bestandtheile des Wasserrückstandes enthalten daher über ein Drittheil derartiger Beimengungen.

Der Verfasser stellt in Frage, ob die Dejectionen der in der Nähe der Brunnen befindlichen Bierbrauereien ein mitwirkendes Moment zur Erklärung dieses Wasserverderbens bilden, so wie derselbe auch bemerkt, dass die organischen Beimengungen des Wassers in einer beständigen Umsetzung begriffen sind. (*Dingler's Journ. Bd. CLXVII. Heft 2. S. 134*). *Bkb.*

Ueber die gegen Kesselstein anwendbaren Mittel.

Dr. Bischof hat sich der Mühe unterzogen, Untersuchungen der Kesselspeisewasser und der aus denselben abgesetzten Kesselsteine anzustellen und die Resultate in einer Abhandlung niedergelegt, worin so ziemlich alle bis jetzt gegen den Kesselstein angewandten oder vorgeschlagenen Mittel angeführt und dieselben in drei Klassen getheilt sind, nämlich:

1) in chemische,

2) in mehr mechanische, welche die Bildung einer festen Masse an den Kesselwänden verhindern, und

3) in solche mechanische Mittel, welche das Festsetzen oder Festbrennen des gebildeten Kesselsteins an den Kesselwänden verhindern.

Von den Mitteln der ersten Klasse kommen nur Soda und Salmiak in Betracht. Beide Salze zersetzen die aus schwefelsaurer Bittererde und schwefelsaurem Kalk bestehenden festen Bestandtheile des Kesselwassers in der Weise, dass sich im Kessel entweder nur ein zarter Schlamm (kohlensaurer Kalk und Talkerde) niederschlägt, oder dass sich lauter leichtlösliche Salze bilden.

Unter den Substanzen der zweiten Klasse (gerbstoffhaltige, schleimige und zuckerhaltige Substanzen, Harz, Pech, Thon etc.), bei deren Anwendung sich im Kessel statt eines festen Steines nur ein zarter Schlamm bildet, empfiehlt sich besonders Catechu wegen seiner Billigkeit, seiner energischen Wirkung und wegen seiner Eigenschaft, sich vollständig im Wasser aufzulösen, ohne letzteres zu verunreinigen.

Die Mittel der dritten Klasse (Kohlenpulver, Graphit und Talg), erscheinen deshalb weniger empfehlenswerth als die bisher betrachteten, weil sie die Kesselsteinbildung

Digitized by Google

nicht verhindern und eine neue Schicht zwischen dem Kesselstein und der Kesselwand bilden, den Durchgang der Wärme aus dem Feuerkanale in den Kessel nothwendiger Weise erschweren und den Heizeffect des letzteren verringern müssen.

Demnach bleibt unter den probaten Mitteln nur die Wahl zwischen Soda, Salmiak und Catechu.

Dr. Bischof rechnet auf 20 Kubikfuss Speisewasser im Durchschnitt 1 Pfd., also auf 100 Kubikfuss Speisewasser etwa 5 Pfd. der erwähnten Salze. Ein Pfund Soda kostet im Ganzen 2 Sgr. 10 Pf. und 1 Pfund Salmiak 6 Sgr. Der Zusatz von Soda oder Salmiak zu 100 Kubikfuss Speisewasser kostete also 14 Sgr. 2 Pf., resp. 1 Thlr. Auf dasselbe Quantum Speisewasser wird dagegen nach den bereits gemachten Versuchen höchstens $^1/_2$ Pfund Catechu verbraucht, welches 1 Sgr. 0,6 Pf. kostet. Wegen der bedeutend höheren Kosten, welche die Anwendung von Soda oder Salmiak im Vergleiche zu der an Catechu verursacht, hat Bischof noch von den Versuchen mit den beiden ersteren Abstand genommen, dagegen mit Catechu auf verschiedenen Gruben unter Aufsicht der Werkmeimeister sorgfältige Versuche anstellen lassen. Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche, nämlich diejenigen Quantitäten Catechu, welche zur Verhinderung der Kesselsteinbildung auf je 100 Kubikfuss Kesselspeisewasser kommen.

Namen der Gruben.	Auf 100 Kubikfuss Speisewasser Pfund Catechu.
Heinitz	0,5
Duttweiler, Skalleyschacht Nr. 1 und 2	0,55
„ Gegenortschacht	0,29
„ Mellinschächte	0,16
Kronprinz	0,26
von der Heydt	0,25

Die für je 100 Kubikfuss Speisewasser erforderlichen Mengen von Catechu schwanken also zwischen 0,16 und 0,55 Pfd., eine Erscheinung, welche nicht befremden darf, wenn man berücksichtigt, dass nicht nur die Qualität, sondern auch die Quantität der festen Bestandtheile der Kesselspeisewasser die Bildung von Kesselstein beeinflusst.

Welche Vortheile die Anwendung von Catechu den Maschinenanlagen mit schlechten Speisewassern, abgesehen von der längeren Conservirung der Kessel und grösseren Sicherheit vor Explosionen gewährt, kann aus folgen-

Digitized by Google

der Angabe erhellen. In einem Dampfkessel auf den Skalleyschächten der Grube Duttweiler verdampften in 3 Wochen 4524 Kubikfuss Wasser mit einem Aufwand von 25 Pfund Catechu. Dies beträgt:

Catechu à 2 Sgr.....	1 Thlr.	22½ Sgr.
Das Reinigen des Kessels kostete 4 Tage Zeit, rund	2 „	— „
Summe	3 Thlr.	22½ Sgr.

Ohne Anwendung von Catechu erfordert eine Kesselreinigung 8 Tage Zeit und kostet 4 Thlr. Im ersteren Falle wurden demnach 7½ Sgr. an Geld und 4 Tage an Zeit erspart.

Diesen Erfahrungen zufolge hält Bischof das Catechu für ein ganz vorzügliches und billiges Mittel gegen die Kesselsteinbildung und lässt dasselbe in grossen Quantitäten beschaffen und auf allen Maschinenanlagen mit schlechten Kesselspeisewassern verwenden. (*Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem Preuss. Staate, Bd. 8. u. a. O.*) *B.*

Mittel zur Verhütung des Kesselsteinabsatzes;

von Dr. Sauerwein.

Das von dem Verf. untersuchte Mittel besteht aus 88 Proc. Chlorbaryum und 14 Proc. Kohle, und zwar Knochenkohle wie sie in den Zuckerfabriken beseitigt wird. Das Chlorbaryum setzt sich mit vorhandenem Gyps in Chlorcalcium und schwefelsauren Baryt um und der Niederschlag desselben soll nicht zusammenhängend sein, sich daher am Kesselblech nicht steinartig festbrennen. Am besten dürfte es sein, schon dem Speisewasser vor dem Eintritt in den Kessel Chlorbaryum zuzusetzen um die gebildeten Niederschläge gehörig absetzen zu lassen, bevor das Wasser in den Kessel kommt. Neu ist das Mittel nicht. (*Monatsbl. des hannov. Gewerbevereins. Decbr. 1862. S. 92.*) *Bkb.*

Pouillet's Pulver zur schnellen Bereitung von Schwefelwasser zum Getränk.

Nachstehende Vorschrift ist von der französischen Akademie der Medicin approbirt, und wird in die nächste Ausgabe des Codex aufgenommen werden.

Digitized by Google

Rec. Calcii sulfurati,
Natrii bicarbonici,
Natrii sulphurati,
Kalii sulfurati,
Gummi arabici,
Acid. tartaric. ana.

Diese Bestandtheile werden einzeln gut getrocknet, gepulvert und gemengt.

50 Centigrm. dieses Pulvers in einem Liter kalten Wassers gelöst geben, nachdem man die Lösung eine Viertelstunde lang der Ruhe überlassen hat, ein von den natürlichen Schwefelwässern nicht zu unterscheidendes Wasser.

Die Vorschrift hat therapeutischen Werth, namentlich für die Armen-Praxis. (*Bullet. de Thérap. und Journ. de Pharm. d'Anvers. Mars 1861. S. 140.*) *Hendess.*

Chemische Untersuchung der neuen Natronquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau.

Fresenius hat eine erst vor Kurzem gefasste, übrigens schon lange bekannte Quelle in der Nähe des Bades Weilbach untersucht. Dieselbe ist eine Natronquelle.

Das Wasser erscheint vollkommen klar, riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, schmeckt weich, gar nicht unangenehm. Freie Kohlensäure enthält es sehr wenig.

Das spec. Gewicht des Wassers bei 14,5° bestimmt, ergab sich = 1,00259.

Der Analyse zufolge enthält die Quelle:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

1. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfunde = 7680 Grm.
Schwefelsaures Kali	0,05512	0,42332
„ Natron	0,22360	1,71725
Chlornatrium	1,25882	9,66774
Bromnatrium	0,00073	0,00560
Jodnatrium	0,0000118	0,00009
Kohlensaures Natron	0,96026	7,37480
„ Lithion	0,00588	0,04516
„ Eisenoxydul	0,00251	0,01928
„ Manganoxydul	0,00050	0,00384
„ Kalk	0,09771	0,75041
„ Talkerde	0,07243	0,55626
Kieselsäure	0,01228	0,09431
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	2,6898518	20,65806

Digitized by Google

Transport	2,6898518	20,65806
Kohlensaures Ammoniak	0,01134	0,08709
Kohlensäure, welche mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,48937	3,75836
Kohlensäure, völlig freie	0,28607	2,19702
Schwefelwasserstoff	0,00034	0,00261
Summe aller Bestandtheile	3,4769718	26,70314

2. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Phosphorsaure Thonerde,
Borsaures Natron,
Salpetersaures Natron,
Kohlensaurer Baryt,
„ Strontian,
Fluorcalcium.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

1. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,05512	0,42332
„ Natron	0,22360	1,71725
Chlornatrium	1,25882	9,66774
Bromnatrium	0,00073	0,00560
Jodnatrium	0,0000118	0,00009
Doppelt-kohlensaures Natron	1,35886	10,43604
„ „ Lithion	0,00938	0,07204
„ „ Eisenoxydul	0,00346	0,02657
„ „ Manganoxydul	0,00069	0,00530
„ „ Kalk	0,14070	1,08058
„ „ Talkerde	0,11037	0,84764
Kieselsäure	0,01228	0,09431
Summe	3,1740218	24,37648
Doppelt-kohlensaures Ammoniak	0,01654	0,12703
Kohlensäure, völlig freie	0,28607	2,19702
Schwefelwasserstoff	0,00034	0,00261
	3,4769718	

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normal-Barometerstand:

a) die völlig freie Kohlensäure
in 1000 C.C. 151,7 C.C.
im Pfunde = 32 C.-Z. 4,85 C.-Z.

b) die sogenannte freie (freie und halbgebundene) Kohlensäure:
in 1000 C.C. 413,3 C.C.
im Pfunde = 32 C.-Z. 13,16 C.-Z.

(*Jahresb. für Naturk. im Herzoglth. Nassau.*) *B.*

Digitized by Google

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Wildungen; von R. Fresenius.

Die fünf Quellen von Wildungen, nämlich die

1) Georg-Victor-Quelle, Stadt- oder Sauerbrunnen,
2) Badequelle,
3) Helenenquelle oder Salzbrunnen,
4) Stahlquelle (früher Brückenbrunnen),
5) Thalbrunnen,

wurden von Fresenius chemisch untersucht.

Die Georg-Victor- und die Badequelle entspringen in der Nähe des Kurhauses, 10 Minuten von den Städten Niederwildungen und Altwildungen entfernt. Die Helenenquelle ist östlich eine halbe Stunde von dem Kurhause gelegen, die Stahlquelle und der Thalbrunnen aber südlich eine Stunde vom Kurhause entfernt.

Diese Quellen entspringen am Fusse oder in den Thälern des Waldeckschen Rothlagergebirges aus Thonschiefer, neben welchem sich Grünstein und hier und da Eisenerz findet.

Physikalische Verhältnisse der Quellen.

1) Die Georg-Victor-Quelle entspringt aus einem 9 Fuss tiefen Schachte. In der Minute liefert die Quelle 6,6 Liter Wasser. In grösserer Menge erscheint das Wasser schwach opalisirend. Es ist von angenehmem Geschmack; da es viel Kohlensäure enthält. Auch kommen geringe Mengen von Schwefelwasserstoff darin vor. Die Temperatur der Quelle war am 8. October 1859 bei 19° C. Luftwärme 10,4° C. Spec. Gew. = 1,00143 bei 19° C.

2) Badequelle, aus einem 5 Fuss tiefen Schachte entspringend, giebt in der Minute 13,2 Liter Wasser, welches dem der vorhergehenden in den physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Bei 14° C. Luftwärme war die Temperatur des Wassers 10,2° C. Spec. Gew. bei 19° C. = 1,00176.

3) Helenenquelle mit einem 11 Fuss tiefen Schachte, lieferte 5,3 Liter Wasser pr. Minute. Klares, sehr gashaltiges Wasser von angenehmem Geschmack. Viel Kohlensäure, wenig Schwefelwasserstoff. Bei 14° C. Lufttemperatur betrug die Wärme des Wassers 11,5° C. Spec. Gew. bei 19° C. = 1,00401.

4) Stahlquelle. Das Wasser sammt einer bedeutenden Menge freien Gases quillt aus einer Felsspalte und sammelt sich in einer viereckigen Höhlung von 2 Fuss

Digitized by Google

Tiefe. Die Quelle gab 2,2 Liter Wasser in der Minute, dasselbe ist gasreich, von angenehmem Geschmack, enthält wenig Schwefelwasserstoff. Bei 12° C. Luftwärme 9,9° C. Quellentemperatur. Spec. Gew. bei 19 ° C. = 1,00051.

5) Thalbrunnen. Die Quelle ist sehr mangelhaft in einem hölzernen Fasse von $2^3/_4$ Fuss Tiefe gefasst. Dieselbe lieferte etwa 1,5 Liter Wasser in der Minute. Viel frei austretendes Gas (Kohlensäure). Schwach opalisirend. Temperatur bei 14° Luftwärme 9,4° C. Spec. Gew. bei 19° C. = 1,00105.

Chemische Verhältnisse.

Die Quellen zerfallen in chemischer Hinsicht in drei Gruppen, zu deren erster die Georg-Victor-Quelle und die Badequelle, zur zweiten die Stahlquelle und der Thalbrunnen, und zur dritten die Helenenquelle gehören.

Die qualitative Analyse des Wassers der ersten Quellengruppe ergab die Anwesenheit folgender Bestandtheile:

Basen. Natron, Kali, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Baryt, (Strontian), (Thonerde), Eisenoxydul, Manganoxydul.

Säuren. Schwefelsäure, Kohlensäure, (Phosphorsäure), Kieselsäure, (Salpetersäure), (Borsäure), Chlor, (Brom), (Schwefelwasserstoff).

Sehr wenig Stickstoff und organische Materie. Von den eingeklammerten Bestandtheilen sind nur Spuren vorhanden.

Auch die Analyse des im Abzugscanal abgesetzten rothen Ockers ergab keine weiteren Bestandtheile.

Zur quantitativen Analyse wurde eine bestimmte Menge Wasser eingeengt, filtrirt, der zurückgebliebene Ocker gut ausgewaschen, im Filtrate das Chlor durch Silber bestimmt. Der Ockerabsatz wurde in Salzsäure gelöst und diese Lösung sammt der vom Silber befreiten Flüssigkeit, die bei der Chlorbestimmung erhalten, zur Trockne eingedampft. Nach Entfernung der Kieselsäure wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt, in einem Kölbchen mit Schwefelammonium versetzt, der Kolben mit Wasser gefüllt, 24 Stunden stehen gelassen. Der so erhaltene Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure gekocht und das Eisen nach Zusatz von kohlensaurem Natron mit essigsaurem Natron in der Siedhitze gefällt. Aus dem Filtrate wurde das

Digitized by Google

Mangan wieder durch Schwefelammonium gefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit zu dem die Hauptmenge Kalk und Bittererde enthaltenden Filtrate, das vom ersten Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirt war, zugefügt.

Der erhaltene Eisenoxydniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen. Zur Controle wurde das Eisenoxyd nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und durch Titriren bestimmt. Diese Resultate fielen stets um ein Weniges geringer aus, als die durch Wägung erhaltenen, da das Eisenoxyd noch Spuren von Thonerde, die theils aus den Porcellanschalen stammten, enthielt. Ausser diesen Eisenbestimmungen wurde der Eisengehalt noch unmittelbar an der Quelle durch Titriren bestimmt. Der Schwefelmanganniederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Manganoydul zur Verwandlung in reines Oxydoxydul geglüht und gewogen. Diese Bestimmung wurde nur dann als zuverlässig betrachtet, wenn sich dasselbe in Salzsäure klar löste, wenn aus der Lösung durch Ammoniak und Schwefelammonium reines Schwefelmangan mit seiner eigenthümlichen Farbe gefällt wurde und wenn die davon abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten keinen Rückstand hinterliess.

Die Kalk und Magnesia enthaltenden vereinigten Filtrate wurden mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der Schwefel abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak und überschüssigem oxalsaurem Ammoniak gefällt. Da viel Magnesia zugegen war, so musste der oxalsaure Kalk etwas oxalsaure Magnesia enthalten; man goss daher die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wusch den Niederschlag durch Decantation aus, löste in Salzsäure, fällte ihn wieder mit Aetz-Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak und bestimmte ihn schliesslich als kohlensauren Kalk. Die die Magnesia enthaltenden Filtrate wurden erst eingedampft, die Ammoniaksalze durch Glühen entfernt, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Die Bestimmung der Kieselsäure, Schwefelsäure und der Alkalien wurde ganz nach Fresenius, Quantitative Analyse, 4. Aufl. §. 211. 2. ausgeführt.

Digitized by Google

Zur Gewichtsbestimmung der kleinen Menge vorhandenen Baryts wurde der in Wasser unlösliche Theil des Abdampfrückstandes einer grossen Wassermenge benutzt. Derselbe wurde mit Salzsäure behandelt und mit ein wenig Schwefelsäure stark eingedampft. Nach langem Stehen filtrirte man den Niederschlag ab, entfernte die meiste Kieselsäure durch Auskochen mit reiner Kalilauge, schmolz den Rückstand mit kohlensaurem Natronkali, kochte die Schmelze mit Wasser und löste den Rückstand in Salzsäure. Diese Lösung gab mit schwefelsaurem Kali einen weissen feinpulverigen Niederschlag, der abfiltrirt, gewogen und als schwefelsaurer Baryt bestimmt wurde. Bei genauerer Prüfung zeigte es sich, dass derselbe noch eine Spur Strontian enthielt.

Das Ammoniak wurde genau nach Fresenius' Quant. Analyse, 4. Aufl. §. 209. 8. bestimmt.

Zur Bestimmung der Gesammtkohlensäure wurden bestimmte Mengen des frisch der Quelle entnommenen Wassers in Flaschen gebracht, die eine gekochte klare Mischung von Chlorbaryum und Ammoniak enthielten. Nach längerem Erhitzen wurden die Niederschläge abfiltrirt, ausgewaschen und die niedergeschlagenen kohlensauren Alkalien nach oben erwähntem Werke §. 209. 6. maassanalytisch bestimmt.

Zur Feststellung des Gehaltes an kohlensaurem Natron wurden directe Bestimmungen vorgenommen. Hierbei erhält man nur richtige Bestimmungen, wenn man eine gewogene Wassermenge in der Platinschale ganz zur Trockne verdampft, den Rückstand mässig glüht, mit Wasser auskocht und aus dem Filtrate den Gehalt an kohlensaurem Natron maassanalytisch bestimmt.

Controlebestimmungen der Gesammtmengen der Bestandtheile, die befriedigend waren, wurden erhalten durch Glühen des Abdampfrückstandes des Mineralwassers bis zur Austreibung der Kohlensäure und Vergleichung der so erhaltenen Zahlen mit der Summe der einzelnen Bestandtheile, wobei der Kalk als kohlensaurer, die Magnesia als reine Magnesia in Rechnung kam.

Bestandtheile der fünf untersuchten Wildunger Mineralquellen. Gehalt an Granen im Pfund = 7680 Gran.

Digitized by Google

	Gruppe I.		Gruppe II.		Gruppe III.
	Georg-Vict.-Q.	Badequelle	Thalbrunnen	Stahlquelle	Helenenquelle
Schwefels. Kali	0,083620	0,125599	0,059366	0,054559	0,213788
„ Natron	0,527962	0,492389	0,122673	0,043784	0,107259
Chlornatrium	0,059635	0,056847	0,058998	0,054021	8,016308
Doppelt-kohlens. Natron	0,494054	1,029734	—	—	6,494200
Doppelt-kohlens. Eisenoxydul	0,161449	0,214349	0,304297	0,585270	0,143777
Doppelt-kohlens. Manganoxydul	0,019753	0,017341	0,114847	0,069426	0,009953
Schwefels. Kalk	—	—	0,067515	0,077460	—
Doppelt-kohlens. Kalk	5,471539	6,971243	4,336389	0,984753	9,753446
Doppelt-kohlens. Magnesia	4,113285	5,054054	3,124838	1,383698	10,474061
Kieselsäure	0,150374	0,164198	0,073882	0,084618	0,238541
Doppelt-kohlens. Ammoniak	0,011635	0,011635			0,057039
Doppelt-kohlens. Baryt	0,002373	0,002335			0,005361
Doppelt-kohlens. Strontian	höchst geringe Sp.	desgl.			höchst ger. Spur
Phosphors. Natron	Spur	Spur	vorläufig noch nicht bestimmt	vorläufig noch nicht bestimmt	Spur
Borsaures Natron	Spur	Spur			deutliche Spur
Bromnatrium	sehr geringe Sp.	sehr geringe Sp.			deutliche Spur
Salpeters. Natron	Spur	Spur			deutliche Spur
Doppelt-kohlens. Lithion	—	—			deutliche Spur
Thonerde	höchst ger. Sp.	höchst ger. Sp.			Spur
Organ. Materie	Spur	Spur			deutl. Sp.
Summe	11,095679	14,139724	8,262805	3,337589	35,513733
FreieKohlensäure	19,267492	18,719816	15,431270	18,069873	19,555507
Schwefelwasserstoff	geringe Spur	geringe Spur	—	geringe Spur	geringe Spur
Stickstoff	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	30,703171	32,859540	23,694075	21,907462	55,069240

Die Versendung des Wildunger Mineralwassers findet in grossem, stets wachsenden Maassstabe statt. Nach meinen Erfahrungen hat dieses Wasser sehr geringe Neigung, durch Schwefelwasserstoffbildung zu verderben. Das Eisenoxydul in den von mir geöffneten Flaschen hatte sich meistens niedergeschlagen. Diesem Uebelstande, der darauf beruht, dass beim Füllen der Flaschen die Einwirkung der atmosphärischen Luft nicht hinrei-

Digitized by Google

chend abgeschlossen wurde, kann vorgebeugt werden dadurch, dass man die Flaschen vor dem Füllen mit Kohlensäure anfüllt und Auffüllen des leeren Raumes mit Kohlensäure, und zweitens dadurch, dass man die Flaschen unter dem Wasserspiegel der Quelle füllt und eine mit einer kleinen Pumpe verbundene Röhre einsenkt und so lange pumpt, bis ein dem Inhalt der Flasche ungefähr gleiches Volumen Wasser ausgeflossen ist. Die nun mit luftfreiem Wasser gefüllte Flasche wird jetzt herausgenommen, der obere Theil von Wasser entleert, mit Kohlensäure gefüllt und verstöpselt. Man wird durch Versuche feststellen, welche dieser beiden Methoden für die Wildunger Wässer die geeignetste ist. (*Journ. für prakt. Chemie. 79. Bd. 7. Heft.*) *B.*

Soolquelle zu Egestorffshall.

Die Soolquelle Egestorffshall bei Badenstedt im Amte Linden (Königreich Hannover) ist von Ernst Lenssen untersucht worden. Diese Quelle gehört von allen, die aus der Triasformation Hannovers entspringen, zu den kochsalzhaltigsten. In 1000 Theilen Wasser sind enthalten:

Schwefelsaurer Kalk	2,87620
Schwefelsaure Magnesia	4,26385
Brommagnesium	0,01847
Chlormagnesium	1,48022
Chlorkalium	3,62800
Chlornatrium	253,24226
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,01172
	265,52072.

Spuren organischer Materie, Phosphorsäure, Borsäure, Salpetersäure, doppelt-kohlensaurer Kalk. Das spec. Gewicht der Soolquelle ist bei 16° C. 1,2083. (*Journ. für prakt. Chemie. 80. Bd. 7. Heft.*) *B.*

Die Stahlquelle in Doberan,

welche eine Temperatur von + 6,56° R. besitzt, enthält nach Dr. F. Schulze's in Rostock Untersuchung in 1 Pfund = 8250 Gran Wasser bei einem spec. Gew. von 1,0007 bei 13° R.:

Kohlensaures Eisenoxydul	0,5370 Gran
Kohlensauren Kalk	2,0359 „
Kohlensaure Talkerde und Manganoxydul	0,2145 „
Doppelt-kohlensaures Natron	0,3620 „

Digitized by Google

Kieselsaures Natron	0,1542	Gran
Doppelt-kohlens. Kali mit Spur von Lithion	0,6822	„
Chlornatrium	0,3456	„
Freie Kieselerde	0,0057	„
Thonerde mit etwas Phosphorsäure	0,0478	„
Organische Substanz nebst Spur von Schwefelsäure, Salpetersäure und Ammoniak	0,3373	„
	4,7222	Gran
Freie Kohlensäure	46,7	Cub.-Cent.
oder	2,6	Cub.-Zoll.

(*Archiv der Balneolog. v. Spengler. I. 1862. S. 96.*) *B.*

Chemische Untersuchung des Mineralwassers St. Achaz bei Wasserburg am Inn.

Eine kleine Viertelstunde von dem freundlichen Städtchen Wasserburg entfernt, liegt in südlicher Richtung dicht an der nach Salzburg führenden Strasse, welche sich an dem das rechte Ufer des Inn bekränzenden Bergzuge hinaufschlängelt, das Mineralwasser St. Achaz, so genannt nach einer früher dort gestandenen, dem heiligen Achaz (Achatius) geweihten Kapelle.

Die Mächtigkeit der Quelle ist sehr bedeutend, nach Wittsteins vorgenommener Messung liefert nämlich die Quelle in 24 Stunden 2160 Kubikfuss = 851 Eimer = 95712 Pfund = 21048 Maass = 53592 Liter Wasser.

Nach Wittstein's chemischer Untersuchung zeigt das Wasser folgende Constitution:

	In 16 Unzen.		In 1000 Th.	
Schwefelsaures Kali	0,027989	Grm.	0,003644	Th.
„ Natron	0,067905	„	0,008842	„
Phosphorsaures Natron	0,010665	„	0,001388	„
Borsaures Natron	Spuren		Spuren	
Chlornatrium	0,019986	„	0,002602	„
Doppelt-kohlens. Natron	0,072146	„	0,009394	„
„ „ Ammoniumoxyd	0,034289	„	0,004465	„
„ „ Kalk	3,183750	„	0,414811	„
„ „ Magnesia	0,760947	„	0,099081	„
„ „ Eisenoxydul	0,008224	„	0,001071	„
Freie Kohlensäure	1,375222	„	0,179065	„
„ Kieselsäure	0,095312	„	0,012412	„
Stickstoffhaltige organ. Substanz	0,625000	„	0,081380	„
Summe	6,281435	Grm.	0,817895	Th.

(*Witsttein's Vierteljahrsschr. Bd. 10. Heft 4.*) *B.*

Digitized by Google

Das Mineralwasser von Czigelka in Ungarn.

Die jodhaltige muriatisch-alkalische Ludwigsquelle zu Czigelka bei Eperies in Ungarn enthält nach einer vom Professor Dr. E. v. Kovács unternommenen Analyse des versendeten Wassers folgende Bestandtheile in einem Pfunde zu 32 Loth in Wiener Granen:

Schwefelsaures Natron	0,0967
Chlornatrium	30,3521
Jodnatrium	0,1989
Borsaures Natron	3,1334
Doppelt-kohlensaures Natron	83,0254
„ „ Kalkerde	1,3240
„ „ Magnesia	1,8731
„ „ Eisenoxydul	0,3855
Basisch phosphorsaure Thonerde	0,0238
Kieselsäure	0,3525
Fluor	Spuren
Summe...	120,7654
Freie Kohlensäure im versendeten Wasser	28,7000

Dieser Nachweis von der Reichhaltigkeit an heilkräftigen Bestandtheilen in qualitativer und quantitativer Beziehung zeigt zur Genüge, dass diese jodhaltige Ludwigsquelle grosse Beachtung verdient. (*Wittstein's Vierteljahrsschr. 1863. 3.*) *B.*

Verhalten der schwefligen Säure.

Wird nach Wöhler's Beobachtungen mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit bis zu 200° erhitzt, so zerfällt die Säure in Schwefelsäure und in Schwefel, der sich in geschmolzenen Tropfen abscheidet. Ist zugleich ein Metall gegenwärtig, so entsteht Schwefelmetall. Unterschwefelsäure bildet sich nicht. (*Annalen der Chem. und Pharm. CXXIV. 128.*) *G.*

Mittel künstliche Färbungen des Johannisbeersyrups zu erkennen, und die Natur des unter diesem Namen verkauften Productes;

von Gaultier de Claubry.

Die Syrupfabrikation hat seit einigen Jahren eine enorme Ausdehnung gewonnen, und täglich kommen in diesem Fache Verfälschungen vor. Man hat nicht nur durch verschiedene Mittel die Farbe erhöht, sondern es

Digitized by Google

sind Syrupe vorgekommen, die nur so viel des eigentlichen Fruchtsaftes enthielten, dass der ihm eigenthümliche Geruch bewahrt blieb, sogar einige, die nur aus Weinsteinsäure und verschiedenen Farbenmaterialien bestanden.

Besonders bediente man sich zur Prüfung der Syrupe bei Visitationen der Fabrikanten und Krämer des Kalis oder des Ammoniaks, und, obgleich die Farbe schon Mischungen argwöhnen lässt, wofern nicht die Reagentien durch Farbenveränderung in Violet Orseille anzeigen, so entgingen doch die Kunstproducte der Beschlagnahme.

Um den Verfälschungen auf die Spur zu kommen, hat Gaultier de Claubry mehrere reine Johannisbeersyrupe, die nur mehr oder weniger in der Lebhaftigkeit der Farbe variirten, als Norm genommen, fügte diesen verschiedene färbende Stoffe zu und präparirte sich auch den im Handel vorkommenden Syrupen analoge aus Weinsteinsäure und eben denselben Farbenmaterialien. Mit allen stellte er vergleichende Versuche an und überzeugte sich, dass die natürliche Farbe des Johannisbeersyrupes die Reactionen nicht hindert, so dass man immer dem Syrup zugesetzte färbende Stoffe entdecken kann. Er wählte zu seinen Reactionen: Provinzrosen, blasse und schwarze Stockrosen, mit welchen sich die Syrupsfabrikanten in grossen Mengen versehen, Klatschrosen, Päonien, Blätter von rothem Weine, Granatblüthen, Hollunderbeerensaft, Kirschsaft, Orseilleextract und ein unter dem Namen „Colorant" bekanntes Product, von der Kräuterfrau Soupe angefertigt.

Es könnten sich die Fabrikanten auch versucht fühlen, die im Handel häufig vorkommenden Farbstoffe Indisin und Fuchsin anzuwenden, möchten sich jedoch dadurch einer bedeutenden Gefahr aussetzen.

Die Resultate der Untersuchungen sind in der auf Seite 180 — 181 folgenden Tabelle enthalten.

Man kann auch den Johannisbeersyrup mit dem Safte der Kermesbeeren färben, dieser wird nach Braconnot leicht durch die schön gelben Farben erkannt, welche durch Alkalien entstehen.

Digitized by Google

Reagentien.	Johannis-beersyrup.	Provinz-rosen.	Blasse Stockro-sen.	Schwarze Stockro-sen.	Klatsch-rosen.	Päonien.
Ammoniak	grauviolet	schön grüngelb werdend	grün, dann gelb	graugrün-lich	grauro-senroth	hellholz-farben
Kali	grau-rosenroth	grau, dann gelb	grün, dann gelb	blaugrün	grau-grünlich	hellholz-farben
Alaun	nichts	nichts	schwach orange-roth	purpur-violet	nichts	nichts
Schwefelsaures Eisenoxydul	nichts	graugrün-lich	nichts	violet	nichts	holz-farben
Schwefelsaures Eisenoxyd	nichts	braungelb	dunkel-holzfarben	röthlich-holzfarben	schmutz. orange-roth	gelblich-grün
Eisenchlorid	nichts	braungelb	dunkel-holzfarben	rothholz-farben	orange-roth	grauro-senroth
Zinnchlorür	nichts	nichts	nichts	kirschroth	nichts	nichts
Zinnchlorid	Johannis-beerroth	orange-roth	nichts	Johannis-beerroth	nichts	nichts
Schwefelsaures Kupferoxyd	die Farbe ver-schwindet	orange-gelb	nichts	violet	nichts	nichts
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak	die Farbe ver-schwindet	schön grau, dann gelb	hellgrau	violet	grauro-senroth	grau-grünlich
Kupferchlorid	grau-rosenroth	violet	nichts	nichts	nichts	nichts
Kupferchlorid-Ammoniak	blaugrau	grau, dann gelb	Myrthen-grün	violet	blaugrau	schmutz. grün
Chromsaures Kali	orange	orange-roth	orange-gelb	olivenfar-big	nichts	holz-farben
Saures chrom-saures Kali	orange	orange-roth	orange-gelb	orange-roth	nichts	holz-farben

Digitized by Google

Blätter von rothem Wein.	Granatblüthen.	Orseille-extract.	Colorant (Soupe).	Indisin.	Fuchsin.	Saft von Hollunderbeeren.	Kirschsyrup.	Kirschsaft.
grün, dann gelb	missfarbig	violet	violet	nichts	Entfärbung	grünlichgelb	olivenfarbig	olivenfarbig
grün	missfarbig	violet	violet	röthlichblau	Entfärbung	grünlichgelb	olivenfarbig	holzfarbig
nichts	nichts	holzfarben	nichts	nichts	nichts	nichts	nichts	violet
holzfarben	röthlich holzfarben	nichts	nichts	nichts	nichts	nichts	nichts	nichts
dunkelholzfarben	grüngelblich	nichts	nichts	nichts	nichts	dunkelholzfarben	nichts	Farbe der Weinhefe
nichts	olivenfarbig	nichts	nichts	nichts	nichts	dunkelholzfarben	nichts	holzfarben
nichts	nichts	nichts	nichts	gelb	nichts	dunkelholzfarben	nichts	violet
nichts	nichts	nichts	nichts	nichts	nichts	orangeroth	nichts	violet
nichts	holzfarben	holzfarben	violet	nichts	nichts	orangeroth	nichts	Farbe der Weinhefe
schmutzgrün	graurosenroth	nichts	nichts	nichts	nichts	dunkelholzfarben	graugrün	nichts
nichts	nichts	violet	violet	nichts	nichts	nichts	nichts	grau
blaugrün	graugrün	blaugrün	blaugrün	nichts	nichts	dunkelholzfarben	blaugrün	blau
holzfarben	orangeroth	nichts	nichts	orangeroth	nichts	schmutzigorangeroth	nichts	gelbroth
holzfarben	orangeroth	nichts	nichts	orangeroth	nichts	schmutzigorangeroth	nichts	holzfarben

Digitized by Google

Ueber die Methode der Untersuchung wird angegeben: man verdünnt den zu untersuchenden Saft mit dem 3 — 4 fachen Volumen Wasser und beschränkt sich zunächst auf die Reagentien Ammoniak, Kali, Eisenchlorür oder schwefels. Eisenoxyd, Kupferchloridammoniak. Die Farbenveränderungen lassen nach der Tabelle die Verfälschungen ermitteln. Handelt es sich darum, als Experte einen Ausspruch zu thun, so muss man sich über Alles vergewissern, was die Tabelle bietet. Im letzten Falle fällt man den verdünnten Syrup mit einem geringen Ueberschuss von Bleizucker, filtrirt, wäscht aus und zersetzt den im Wasser vertheilten Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas. Das zur Austreibung des Gases erhitzte, dann concentrirte Filtrat wird auf Citronensäure geprüft, wenn nur die Farbe des Johannisbeersyrups durch Zusätze erhöht war; auf Citronensäure und Weinsteinsäure, wenn letztere dem Syrup zugesetzt war; auf Weinsteinsäure allein, wenn der ganze Syrup als Kunstproduct sich erwiesen hatte.

Das Gesagte bezieht sich auch auf den Kirschsyrup, auf Confitüren aus Johannisbeeren und Kirschen, so wie auf alle künstlich gefärbten Syrupe. (*L'union pharmaceutique*).

H. Reich.

Fortpflanzung der Infusionsthierchen.

Nach den Untersuchungen von Balbiani, welche mit dem Preise für 1862 gekrönt wurden, pflanzen sich die Infusorien durch sexuelle Generation (geschlechtliche Zeugung) fort und machen in dieser Beziehung keine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetze, welches die Reproduction der übrigen Reihen der organisirten Wesen regelt.

Als Beispiel diene *Paramecium bursaria* (*Loxodes bursaria Ehrenberg*). Nimmt man diese Paramecien aus den Pfützen, in denen sie leben, und bringt sie mit Pflanzentheilen, von denen sie sich nähren, in Gefässe, so zertheilen sich diese Pflanzentheile bald und bilden eine Infusion, welche zur Nahrung der Paramecien tauglich ist. Unter dem Einfluss dieser reichlichen Nahrung vermehren sich die Paramecien durch Spaltung (Theilung, *scission*) mit wunderbarer Raschheit. Jedes Thierchen theilt sich in zwei, darauf jede Hälfte abermals in zwei Theile und so fort bis ins Unzählbare.

Während dieser Fortpflanzung durch Theilung (*génération par division*) functioniren die Geschlechtsorgane

Digitized by Google

des Infusoriums, Kern oder Kernchen (*noyeau et nucléole, nucleus* und *nucleolus*) nicht, sie sind im Ruhezustande. Im Augenblicke der Spaltung des Infusoriums theilen sich jedoch der Kern und das Kernchen, welche den Eierstock (*ovarium*) und Hoden (*testicule*) darstellen, in der Weise, dass jedes neue Thierchen die Hälfte davon erhält. Diese Vermehrung durch Spaltgeburt (*scissiparité*) kann verschieden lange dauern; aber sei es nun, dass man diese Vermehrung durch Scissiparität als einfaches Wachsthum ansieht, was an seiner Grenze angelangt ist, sei es dass man eine Analogie mit dem Generationswechsel annimmt, immer kommt ein Zeitpunct, bei welchem die Scissiparität erschöpft ist. (Vielleicht in Folge des Mangels an passender Nahrung. Ludwig).

Alsdann erscheinen die Paramecien der letzten Theilung wie verschmachtend (*languissantes*), kleiner im Umfang und suchen sich alle innerhalb eines oder zweier Tage zu verkuppeln. Die Verkuppelung (*accouplement*) geschieht so, dass die Mundöffnungen an einander gelagert sind.

Nur in diesem Augenblicke beginnt die Brunst (*le rut*) oder der Zustand, in welchem die Zeugungorgane in Thätigkeit gerathen (*l'état de function des organes génitaux*).

Von Anfang der Verkuppelung an beobachtet man nach und nach in dem Kerne Aenderungen im Ansehen und Volumen; er theilt sich, zerfällt in Bruchstücke und man bemerkt vollständig ausgebildete Eier, die dieselbe Fundamentalzusammensetzung zeigen wie die der andern Thiere. Nach 2 bis 6 Tagen ist der Kern des Infusoriums unter den Augen des Beobachters zu einem wahren Eierstock geworden. Diesen parallel erleidet auch das Kernchen, der Nucleolus, Veränderungen; es vergrössert sein Volumen und auf Kosten der körnigen Masse, welche es enthält, bildet sich das charakterische Product der Testikel, Samenthierchen (*Spermatozoïdes*). Die Eier werden alsdann durch einen Austausch der Samenflüssigkeit befruchtet.

Diese Infusionsthierchen sind also vollständige Zwitter (*hérmaphrodites*), dessen ungeachtet sind immer zwei Individuen zur Befruchtung nöthig und dienen sich gegenseitig sowohl als Männchen und Weibchen. Nach der Verkuppelung werden die Eier in die Flüssigkeit gelegt und der Zeugungsact ist beendigt. (*Compt. rend. 29. Decbr. 1862. p. 965.*) *H. Ludwig.*

Digitized by Google

III. Literatur und Kritik.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, von Hermann Kopp und Heinrich Will. Für 1861. Zweite Hälfte. Giessen, J. Ricker'sche Buchhandlung. 1862.

Indem wir uns auf die Anzeige im Archiv, CXIV. pag. 85 beziehen, in welcher wir das Erscheinen der ersten Hälfte des Jahresberichts pro 1861 meldeten, bemerken wir, dass durch längere Krankheit des Dr. Hallwachs, der die Redaction übernommen hat, die Ausgabe der jetzt vorliegenden zweiten Hälfte des Berichts verzögert ist. Durch diese Verzögerung hat der Bericht indessen keineswegs an Umfang und Bedeutung verloren, und wir müssen mit besonderer Befriedigung auf den die organische Chemie betreffenden Abschnitt blicken. Nicht minder erfreulich ist ein Blick auf die Leistungen in der technischen Chemie, und sind hier besonders die die Anilinfarben betreffenden Mittheilungen höchst befriedigend zusammengenstellt, wie denn überhaupt nirgends in dem Berichte der ordnende Geist vermisst wird, der die neuen Entdeckungen und Forschungen der Wissenschaft und dem Leben gewinnbringend macht. Mit Sorgfalt sind auch die von Professor Knop herrührenden Berichte über Mineralogie und chemische Geologie verfasst und dem Ganzen Autoren- und Sachregister beigefügt, die nichts zu wünschen übrig lassen und den Werth, wie der früheren Jahrgänge, so auch dieses Jahrgangs bedeutend erhöhen, der fast 80 Bogen umfasst.

Wenn es zu bedauern ist, dass der Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für das Jahr 1861 so spät erst hat erscheinen können, so erfordern doch die hindernden Umstände eine billige Rücksicht und entschuldigen es hinlänglich, dass die zweite Hälfte des Jahresberichts erst am 8. Mai 1863 hat ausgegeben werden können. Das Erscheinen des Jahresberichts für das Jahr 1862 in seiner ganzen Vollständigkeit wird für das laufende Jahr (1863) mit Bestimmtheit verheissen und so die Fortsetzung der Berichte garantirt, die einen unschätzbaren Werth haben und deren Anschaffung wir, wie allen Chemikern, so vor Allen den Pharmaceuten dringend empfehlen.

Dr. Geiseler.

Anweisung zur Prüfung chemischer Arzneimittel, als Leitfaden bei Visitationen der Apotheken, wie bei Prüfung chemisch-pharmaceutischer Präparate überhaupt von Adolf Duflos, Dr. der Philosophie und Medi-

Digitized by Google

cin, ordentlichem öffentlichem Lehrer an der Universität zu Breslau. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Breslau, Verlag von Ferdinand Hirt, Königl. Universitäts-Buchhändler. 1862.

Der Werth der Duflos'schen pharmaceutischen Schriften ist bereits so allgemein anerkannt, dass eine Anpreisung derselben überflüssig erscheint. Indessen verdient das vorstehend bezeichnete Buch wegen seiner grossen Brauchbarkeit eine ganz besonders warme Empfehlung, denn es giebt nicht nur die zweckmässigsten Prüfungsmethoden chemischer Arzneimittel an, sondern nimmt auch auf Umstände Rücksicht, die in der Praxis namentlich bei Apothekenvisitationen leider oft unbeachtet bleiben. In vielen Fällen üben die Mengen der der Prüfung zu unterwerfenden Stoffe, die Grade der Verdünnung, die Zeiträume der Beobachtung u. s. w. einen bedeutenden Einfluss auf die Resultate aus, Bestimmungen dieser Art fehlen aber in dem vorliegenden Buche nirgends und machen dasselbe brauchbar auch für alle Diejenigen, die in chemischen Arbeiten weniger geübt sind. So kann es sich, wie auch in der Vorrede angeführt ist, z. B. ereignen, dass eine Phosphorsäure als untauglich gerügt wird, wovon etwa 1 Drachme mit einigen Tropfen verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt, nach einiger Zeit eine schwache Opalisirung wahrnehmen lässt, also möglicher Weise eine unbedeutende Spur Schwefelsäure enthält, während eine andere Phosphorsäure, welche diese Reaction nicht zeigt und wovon auch 1 Drachme beim unmittelbaren Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser keine gelbliche Färbung annimmt, als tauglich gilt, obwohl, wenn 1 Unze der letzten Säure mit dem doppelten Volum Schwefelwasserstoffwasser versetzt und lose bedeckt längere Zeit hingestellt worden wäre, dieselbe einen deutlichen Arsengehalt zu erkennen gegeben haben würde. Man erkennt hieraus die Wichtigkeit näherer und genauerer Bestimmungen bei der Prüfung der Arzneistoffe. Aber der Verf. hat auch nur solche Erkennungs- und Prüfungsmethoden aufgenommen, welche den geringsten Aufwand an Zeit und Mitteln erfordern und doch den Zwecken, um deren willen sie unternommen werden, vollkommen entsprechen. In dieser Beziehung will ich hier nur die bekannte Feststellung des Cyangehalts in der *Aqua Amygdal. amarar.* durch den Verbrauch an Silbernitrat und die Ermittelung von Salpeter in *Kali carbonicum* durch Indigolösung anführen.

Die chemischen Arzneimittel, deren Prüfungsweisen das Buch enthält, sind alphabetisch nach ihren lateinischen Namen geordnet und zwar entsprechend der Nomenclatur der sechsten Ausgabe der Preussischen Pharmakopöe mit ihren chemischen Formeln, bei denen H = 1 gesetzt ist. Die aufgeführten charakteristischen Kennzeichen der Präparate folgen in besonderen Abtheilungen, die verschiedenen Reactionen bei den bestimmt angegebenen Verunreinigungen oder Verfälschungen, und häufig sind da, wo dies überhaupt nöthig ist, Anmerkungen beigegeben, theils zur Erläuterung der Reactionen, theils zur Anleitung, die Mittel zu reinigen oder rein und leicht darzustellen. Beispielsweise sei hier auf die Prüfungsweise des Chlorwassers auf seinen Chlorgehalt mittelst Jodkaliums und unterschwefligsauren Natrons, so wie auf die Reinigung des concentrirten Essigs hingewiesen.

Man könnte es bedauern, dass das Buch vor der Herausgabe

Digitized by Google

der siebenten Auflage der Preussischen Pharmakopöe erschienen ist, es wird dadurch aber keine Mangelhaftigkeit bedingt, indem die Verschiedenheit der Nomenclatur für Pharmaceuten bedeutungslos ist, und indem kein chemisch-pharmaceutisches Arzneimittel der siebenten Auflage der Preussischen Pharmakopöe fehlt, ja sogar eine grosse und lange Reihe solcher abgehandelt ist, die in der siebenten Auflage der Preuss. Pharmakopöe nicht enthalten sind.

Ausser sämmtlichen in der 7ten Auflage der Preuss. Pharmakopöe aufgeführten chemisch-pharmaceutischen Arzneimitteln enthält das Buch noch folgende: Acidum boricum, Acid. hydrocyanatum, Acid. citricum, Acid. formicum, Acid. lacticum, Acid. stibicum, Acid. valerianicum, Aconitin, Aether anaestheticus Aranii, Alloxan, Alumina, Amygdalin, Amylen, Aqua Magnesiae carbonicae, Atropinum, Atrop. valerianicum, Baryum chloratum, Bismuthum valerianicum, Brucinum, Cadmium, Cadmium sulfuricum, Calcaria hypophosphorica, Calc. sulfurica, Calc. stibiato-sulfurata, Calcium chloratum, Calcium sulfuratum, Chinium, Chinium hydrochloratum, Chinium valerianicum, Cinchonium, Cinch. hydrochloratum, Codeinum, Colchicinum, Coniinum, Digitalin, Ferro-Kalium cyanatum flavum, Ferrum jodatum saccharatum, Ferrum oxydato-oxydulatum, Ferrum oxydato oxydulatum arsenicicum, Ferrum phosphoricum, Ferrum reductum, Hydrargyrum cyanatum, Hydrarg. oxydulatum aceticum, Hydrarg. oxydulatum nigrum, Hydrarg. et Stibium sulfurata, Indicum, Kali picronitricum, Kali stibicum, Kalium bromatum, Kalium cyanatum, Lapis calaminaris, Liquor Ammonii benzoici, Liq. Ammon. carbonici, Liq. Ammon. pyro-oleosi, Liq. Ferri oxydati sulfurici, Liq. Ferro-Natri phosphorici, Liq. hollandicus, Liq. Stibii chlorati, Magnesia citrica, Magn. tartarica, Morphium, Morph. aceticum, Natrium chloratum, Natrum chloratum, Natrum chloricum, Natrum cholcinicum, Natrum hypophosphorosum, Natrum nitricum, Natrum pyrophosphoricum, Natrum santonicum, Natrum subsulfurosum, Nicotinum, Nihilum album, Oxalium, Spiritus Aetheris acetici, Spir. Aeth. chlorati, Spir. Aeth. nitrosi, Spir. Ammoniaci caustici Dzondii, Spir. pyro-aceticus (Aceton), Stibio-Calcium sulfuratum, Stibio-Natrium sulfuratum, Stibium sulfuratum rubeum, Strychnium, Urea, Zincum cyanatum, Zincum ferro-cyanatum.

Diese Reichhaltigkeit des Inhalts lässt die Brauchbarkeit des Buches für alle deutschen Pharmaceuten, welche Landes-Pharmakopöe auch ihr Gesetzbuch sei, leicht erkennen, namentlich aber dürfen die Preussischen Pharmaceuten die Anschaffung des Buches nicht etwa deshalb scheuen, weil es vor dem Erscheinen der siebenten Auflage ihrer Landes-Pharmakopöe geschrieben ist; es genügt nicht nur ihren Ansprüchen, sondern gewährt noch viel mehr. Das Buch entspricht dem Zwecke, zu dem es geschrieben ist, so vollständig, nach allen Seiten hin, dass wir dasselbe zur Anschaffung allen Pharmaceuten empfehlen zu müssen glaubeu.

Dr. Geiseler.

Führer in das Reich der deutschen Pflanzen. Eine leicht verständliche Anleitung, die in Deutschland wildwachsenden und häufig angebauten Gefässpflanzen schnell und sicher zu bestimmen, von Dr. Moritz

Digitized by Google

Willkomm, Professor der Naturgeschichte an der Königl. Akademie für Forst- und Landwirthe zu Tharand. Mit 7 lith. Tafeln und 645 in den Text eingedruckten Holzschnitten und Zeichnungen des Verfassers. Leipzig, Hermann Mendelson. 1863.

Die vorliegende Schrift ist eine Bearbeitung der deutschen Flora, wie wir bis jetzt noch keine besitzen, und im Interesse der Wissenschaft war es von Wichtigkeit, dass der berühmte Reisende der pyrenäischen Halbinsel und Bearbeiter der mediterranen Flora sich dieser Aufgabe unterzogen und nach meistens sebstständigen Anschauungen, wie wohl Wenige, durchgeführt hat. Der bescheidene Verfasser nennt das Buch einfach „Führer in das Reich der deutschen Pflanzen"; nach Durchsicht desselben sind wir der Ansicht, dass das Werk in kurzen, aber scharf wissenschaftlich begrenzten Umrissen ein dem Zweck entsprechendes Handbuch der Botanik und eine vollständige Flora von Deutschland enthält.

In dem Vorworte bespricht der Verf. die Begrenzung seines Florengebiets, indem er bemerkt, dass die Begrenzung eines solchen, im Innern eines Continents gelegenen Ländercomplexes immer sehr schwierig sei, wenn man sich nicht streng an politische Grenzen binden will; aber bei einer umfassenden Flora müssten doch nothwendig möglichst natürliche Grenzen gesucht und gezogen werden. Der Verf. hat nun diese Grenzen für seine Flora gegen Norden in den Küsten der Ost- und Nordsee und gegen Süden in dem Südabhange der deutschen Alpen gefunden und diesen in dem Buche Rechnung getragen. Der Führer bewegt sich demnach in den Grenzen eines fast rein deutschen Gebiets, obwohl der Verf. das ganze Elsass (da die Vogesen im Westen die natürlichen Grenzen zwischen der deutschen und der französischen Flor bilden), die ganze Provinz Preussen, einen Theil von Posen, dann ferner ausser Holstein auch noch ganz Schleswig und einen Theil von Belgien in dieses Florengebiet gezogen hat. Ausgeschlossen wurden die ganze Schweiz, das ganze österreichische Littorale des adriatischen Meeres und alle übrigen nichtdeutschen Kronländer des österreichischen Kaiserstaats, für welche Abrundung der Verf. seine Gründe entwickelt.

Bei Bearbeitung des Führers hat der Verf. vorzugsweise die classischen Werke von Koch und Reichenbach, dann Garke's Flora von Nord- und Mitteldeutschland, 2. Aufl. Berlin 1851, Grenier und Godron, Flore de France, Paris 1848—1855, und Maly, Flora von Deutschland, Wien 1860 etc. benutzt.

Um einen Ueberblick der in dem Buche abgehandelten Gegenstände zu erhalten, folgt hier die Einleitung.

I. Die Pflanze und ihre Theile. 1) Wurzel. 2) Achse. 3) Knospe. 4) Blätter. 5) Blüthe. 6) Frucht und 7) Samen.

II. Alphabetische Aufzählung der erklärungsbedürftigen Kunstausdrücke.

III. Systemkunde und Pflanzenbeschreibung. Uebersicht der Classen des Linné'schen Systems und Uebersicht des natürlichen Systems.

IV. Kurze Anleitung zum Gebrauche des Buches oder zum Bestimmen der Pflanzen. Erklärung der in den folgenden Tabellen gebrauchten Abkürzungen und Zeichen, wie auch eine Anleitung zur Anlegung eines Herbariums.

Digitized by Google

A. Tabellen zum Bestimmen der Gattungen. 1) Sporenpflanzen. 2) Samenpflanzen.

B. Tabellen zum Bestimmen der Arten. 1. Abth. Sporenpflanzen (Kryptogamen). 2. Abth. Samenpflanzen (Phanerogamen).

Die Einleitung giebt nun eine populäre, doch wissenschaftlich gehaltene Beschreibung der Pflanze im Allgemeinen in allen ihren Theilen und Vorgängen, von dem Keimen des Samens bis zur Frucht (Samenreife). Pag. 19 sind die botanischen Kunstausdrücke kurz, aber vollständig und in jeder Beziehung fasslich erklärt. Pag. 45 handelt der Verf. die Systemkunde ab und giebt eine Uebersicht der Hauptabtheilungen des in dem Buche benutzten Systems.

I. Sporenpflanzen (*Sporophyta*), von welchen nur die Gefäss-Kryptogamen beschrieben. II. Samenpflanzen (*Spermatophyta*). Diese zerfallen a) in nacktsamige Gewächse (*Gymnospermae*), b) in bedecktsamige Gewächse (*Angiospermae*), und sind in 3 Classen getheilt, nämlich *Gymnospermae*, *Monocotyledonae* und *Dicotyledonae* und bei jeder Classe sind Unterclassen und die Familien untergebracht.

Pag. 50 sind praktische Anleitungen zum Bestimmen der Pflanzen und zur Anlegung eines Herbars gegeben; mit Recht sagt der Verf. u. A.: um eine Pflanze sicher bestimmen zu können, ist es nothwendig, dass man vollständige Exemplare hat. Gräser und Kräuter sind mit der Wurzel auszuheben, bei den Holzgewächsen sind die Blätter und blüthentragenden Zweige einzulegen, denn abgerissene Exemplare seien zum Bestimmen nichts werth. Nun folgen Anleitungen zum Sammeln und Trocknen der Pflanzen. Nach den Erfahrungen des Verf. soll sich geleimtes Papier zum Einlegen und Trocknen meistens besser eignen, als ungeleimtes Druckpapier; sie sollen in ersterem leichter trocknen und ihre natürliche Farbe erhalten, als in dem letzteren, und nur bei saftigen Pflanzen, Orchideen, Crassulaceen, müsste man ungeleimtes Papier zum Trocknen anwenden.

Dieses stimmt nicht ganz mit den Erfahrungen des Referenten überein, indem ihm das Trocknen fast aller phanerogamischen Pflanzen in ungeleimtem Druckpapier immer besser gelang, als in Schreibpapier, man muss aber, wenn man die Pflanzen schön haben will, das Papier besonders im Anfange öfters wechseln und zuletzt mit etwas erwärmtem Papier operiren. Saftige Pflanzen werden am schönsten und haltbarsten, wenn man sie bei wechselnden Papierlagen mit einem heissen Glätteisen trocken macht. Referent hat auf diese Weise getrocknete Orchideen und Crassulaceen, welche sich über 30 Jahre im Herbarium gut erhalten haben.

Es soll aber hierdurch nicht behauptet werden, dass geleimtes Papier zum Trocknen der Pflanzen ganz zu verwerfen ist, indem dasselbe in vielen Fällen, besonders bei grasartigen und mehr trocknen Pflanzen, wohl eben so zweckmässig ist; nur wollte Referent bemerken, dass bei den vielen Tausenden Pflanzen, die er getrocknet, ihm das ungeleimte Papier meistens günstigere Resultate geliefert hat.

Will man ein schönes und haltbares Herbar haben, was den Anforderungen der Wissenschaft entsprechen soll, so lege man vollständige und gut getrocknete Exemplare hinein und sorge für ein ziemlich grosses Papierformat: Referent hat die Erfahrung gemacht, dass starkes ungeleimtes Papier auch zur Aufbewahrung im Herbar zweckmässiger ist, als geleimtes Schreibpapier, man mache nur

Digitized by Google

die Päcke nicht zu dick und umschliesse dieselbe 2 mal kreuzweise mit Bindfaden, so dass die Ränder möglichst aneinander schliessen und stelle sie dann in Mappen in einem verschlossenen Schranke an einem etwas luftigen Orte auf. Referent gebraucht aber noch die Vorsicht, alle eingetauchte oder angekaufte Pflanzen für's Herbar einer sogenannten Quarantaine zu unterwerfen, um sich zu vergewissern, ob darin schon Insekten vorhanden sind; denn ohne diese Vorsicht kann ein ganzes Herbar zu Grunde gehen und ist auch schon manches unbrauchbar geworden.

Der Verf. schlägt als ein gutes Präservativmittel vor, in jedes Packet ein getrocknetes Exemplar von *Melilotus coerulea* zu legen, deren Geruch die Insekten abhalten soll; dann fleissiger Gebrauch des Herbars und bei schon inficirten Pflanzenpacketen Backofenwärme oder in einem Blechkasten Schwefelalkohol auf sie einwirken zu lassen etc.

Pag. 57. A. Tabellen zur Bestimmung der Pflanzengattungen. Von den 813 aufgeführten Gattungen gehören 24 den Sporenpflanzen und die übrigen 789 den Samenpflanzen an. Diese Gattungen hat der Verf. nach eigener Ansicht geordnet und nach einer leicht fasslichen analytischen Methode in jeder Beziehung ausreichend beschrieben und die wichtigsten Charaktere mit 115 in den Text eingedruckten Figuren versinnlicht.

Pag. 145. B. Tabellen zur Bestimmung der Arten, welche den grössten Theil des Werkes bis pag. 672 einnehmen. Es sind hier 3406 deutsche Pflanzenarten aufgenommen, von welchen 63 zu den Gefäss-Kryptogamen und die übrigen zu den Phanerogamen gehören. Die systematische Anordnung dieses Theiles des Führers ist mit Versetzungen von Familien und sonstigen Abweichungen in der Hauptsache nach dem De Candolle Systeme in Abtheilungen, Classen, Unterclassen und 145 Familien eingetheilt, mit dem Unterschiede, dass der Verf. mit den niedrigsten Pflanzengebilden, den Polypodiaceen R. Br., Osmundaceen R. Br. etc. anfängt und mit den Ranunculaceen Juss. und Magnoliaceen DC. endet.

Die Arten sind mit kurzen, aber vollständigen, oft von dem Verf. nach der Natur entworfenen Diagnosen versehen und umschrieben; die Hauptcharaktere sind wie bei den Gattungen mit 529 in den Text des Buches eingedruckten Zeichnungen und Figuren bildlich dargestellt, welche dem Werke nicht allein einen wissenschaftlichen, sondern auch einen sehr praktischen Werth geben. Die Beschreibungen enthalten ferner nur die allerwichtigsten Varietäten, welche, wie die nur sehr sparsam angegebenen Synonyme, nach unserer Ansicht bei einem solchen Werke etwas mehr Berücksichtigung verdient hätten, da der Verf. dieselbe doch etwas zu stiefmütterlich behandelt hat; dann folgen Ausdauer, Blüthezeit, gewöhnliche Fundorte und eine allgemeine Verbreitungssphäre, nämlich: Süd-, Mittel-, West- und Norddeutschland, Rheingegend und die verschiedenen Berg- und Alpenländer von Deutschland.

In weitere Einzelnheiten des Führers einzugehen, halte ich für eine Recension nicht geeignet, indem die mehr oder minder genaue Bearbeitung des Ganzen sich erst am ersichtlichsten bei dem mehrfachen Gebrauche herausstellen wird. Referent erlaubt sich deswegen nur noch einige Bemerkungen und Berichtigungen hinzuzufügen, welche ihm bei Durchsicht des Buches hin und wieder, besonders in Bezug der Rheingegend, aufgefallen sind.

Pag. 151. *Equisetum variegatum Schleich.* Wächst nicht allein

Digitized by Google

in Süddeutschland und in den Rheingegenden, sondern auch am Harze, in Schlesien und in Preussen.

Pag. 168. *Elymus arenarius L.* Findet sich nicht allein in der Rheinpfalz, sondern auch am Niederrhein bei Cleve.

Pag. 172. *Festuca arenaria Osb.* Flugsand an der Ostsee. Ist nach Garke's Flora von Nord- und Mitteldeutschland, 1863, nur *Festuca rubra β arenaria Osb.*

Pag. 176. *Scleropoa rigida Griesb. Sclerochloa rigida Lk.* Findet sich auch in der Rheingegend bei Aachen und Eupen.

Pag. 184. *Aira uliginosa Weihe.* Wächst auch am Niederrhein.

Pag. 192. *Alepecurus utriculatus L.* Ist auch an der Westgrenze von Deutschland im Mosel- und Saarthale zu finden.

Pag. 197. *Carex pauciflora Lightf.* Wächst auch in der Rheingegend.

Pag. 209. *Carex laevigata Sm.* Ist auch am Niederrhein in der Flora von Cöln aufgefunden worden.

Pag. 211. *Carex Marssoni Auerswald.* Waldsümpfe bei Wolgast. Soll nach Garke's Flora von Nord- und Mitteldeutschland, 1863, nur Synonym sein von *Carex flava L.*

Pag. 212. *Heleocharis multicaulis Koch.* Findet sich auch in der Gegend von Mühlheim. Flora von Cöln.

Pag. 213. *Scirpus caespitosus L.* Wächst nicht allein in Norddeutschland, sondern auch in Mittel- und Westdeutschland.

Pag. 216. *Eriophorum gracile Koch.* Findet sich auch in Westdeutschland und am Niederrhein.

Pag. 222. *Stratiotes aloides L.* Auch am Niederrein bei Cleve.

Pag. 224. *Orchis sambucina L.* Auch im südwestlichen Deutschland in den Nahegegenden.

Pag. 226. *Ophrys aranifera Huds.* Findet sich auch in Westdeutschland in den Rhein- und Moselgegenden.

Pag. 227. *Aceras anthropophora R. Br.* Findet sich nicht am Niederrhein, sondern am Mittelrhein und an der Westgrenze der Obermosel bei Trier.

Pag. 290. *Petasites albus Gaertn.* Ist auch in Westdeutschland bei Olsdorf, Flora von Trier, aufgefunden worden.

Pag. 300. *Filago neglecta DC.* Namur liegt nicht am Niederrhein, sondern in Belgien an der Maas.

Pag. 304. *Artemisia borealis Polin.* Ist für Tyrol neu. Geröll an Alpenbächen, Grossglockner etc.

Pag. 345. *Hieracium Hausmanni Rchb.* Alpentriften in Tyrol, ist nach Neilreich eine hybride Form von *H. Pilosella aurantiacum Hegetsch u. Heer.*

Es sind hier an 64 Hieracium-Arten beschrieben, von welchen 10 für Bastarde erklärt werden.

Pag. 365. *Campanula patula L.* Ist nicht überall in Deutschland eine gemeine Pflanze, dieselbe ist u. a. auf der linken Rheinseite sehr selten.

Pag. 370. *Galium Wirtgeni Fr. Schltz.* Wiesen im Rhein- und Nahethale. Ist als Art aufgenommen.

Pag. 379. *Ledum palustre L.* Das Vorkommen dieser Pflanze auf Torfmooren der Ebenen und Gebirge als häufig wachsend anzugeben, ist nicht correct und kann wohl nur theilweise für Norddeutschland maassgebend sein; denn in Süd-, West- und Mitteldeutschland ist die Pflanze sehr selten und oft in ganzen Provinzen und Ländern nicht zu finden.

Digitized by Google

Pag. 381. *Armeria purpurea Koch.* Ist als *Var.* β *purpurea M. et K.* zu *Armeria elongata* gezogen.

Pag. 399. *Pulmonaria saccharata Mill.* Die Pflanze in der Provinz Preussen ist nach Garke's Flora von Nord- und Mitteldeutschland nicht die echte Pflanze, sondern *P. officinalis foliis maculatis.*

Pag. 404. *Echinospermum deflexum Lehm.* Ist für das südwestliche Deutschland sehr zweifelhaft und der Fundort Birkenfeld beruht auf einer Verwechselung.

Pag. 415. *Anarrhinum bellidifolium Desf.* In der Flora von Trier sind genau die Grenzen angegeben, wo und wie weit diese seltene Pflanze wächst, nämlich vorzugsweise an den Abhängen des bunten Sandstein- und Thonschiefer-Gebirges der oberen Mosel und der unteren Saar bei Trier und in der Gegend von Trier, Mosel abwärts bis zum Ruwerthal, aber nicht bei Berncastel, welches circa 10 Stunden tiefer liegt. Die Exemplare, welche der Apotheker Brewer von Berncastel seiner Zeit an Koch sendete, waren nicht dort, sondern bei Trier gesammelt.

Pag. 426. *Euphrasia lutea L.* Findet sich auch zerstreut durch die Rheingegenden.

Pag. 432. *Anagallis tenella L.* Ist auch am Niederrhein aufgefunden worden.

Pag. 435. *Primula acaulis Jacq.* Ebenso.

Pag. 458. *Meum athamanticum Jacq.* Wächst auch in der Rheingegend, Westeifel und auf dem hohen Venn häufig.

Pag. 479. *Tillaea muscosa L.* Kommt auch am Niederrhein bei Cleve vor.

Pag. 481. *Sedum trevirense Rosbach* (nicht *Roxb.*). Ist von dem Verf. als *S. reflexum* β *intermedium Willd.* aufgenommen.

Pag. 509. *Rubus.* Diese sind nur mit einigen Arten vertreten, obwohl ausser den wirklichen hybriden Formen doch noch manche gute Art beschrieben worden ist.

Pag. 510. *Potentilla splendens Ramond.* Im Steiger bei Erfurt und bei Nordhausen. Soll nach Garke's Flora 1863 nicht die erse Pflanze Ramond's, sondern *P. splendens* der Autoren, *P. hybrida Wallr.* ein Bastard von *P. alba sterilis Garke* sein.

Pag. 578. *Althaea hirsuta L.* Findet sich auch auf dem Kalkgebirge der Obermosel bei Trier.

Pag. 585. *Illicebrum verticillatum L.* Ist auch am Niederrhein von Cöln abwärts verbreitet.

Pag. 615. *Helianthemum guttatum Mill.* Ist als *Tuberaria variabilis Willk.* beschrieben.

Pag. 626. *Sisymbrium austriacum Jacq. S. multisiliquosum Hoffm.* Findet sich auch an mehreren Stellen in der Pr. Rheinprovinz an Abhängen im Rhein- und Moselthale.

Pag. 627. *Sisymbrium acutangulum DC.* Auch vom Verf. als selbstständige Art aufgenommen; kommt auch in der Gegend von Aachen und Eupen vor.

Pag. 650. *Polygala Lejeunii Boireau.* Blüthen rosenroth, Blüthentraube abgerundet, armblüthig, locker. Rosettenblätter sehr klein, meist kürzer als die lineal-lanzettlichen Stengelblätter. 2l. 6. Auf Galmeiboden bei Aachen. — Nach der Diagnose ist die Pflanze, welche ich früher auf Galmeiboden an kahlen Bergstellen bei Aachen gesammelt habe, wohl nur Varietät der *P. vulgaris*, und zwar *C. procumbens Kaltenbach* in seiner Flora des Aachener Beckens, 1844.

Digitized by Google

Pag. 652. *Nymphaea Kosteletzki Palliardi.* Ist vom Verf. als selbstständige Art aufgenommen, mit der Diagnose: „Fruchtknoten dicht, zottig". 2|. 6—8. Böhmen.

Obige Bemerkungen, die bei einer späteren Auflage, welche wir ohne Zweifel von einem solchen Werke erwarten können, sind leicht zu berichtigen, sie haben auch im Allgemeinen auf den Werth des Buches keinen erheblichen Einfluss, und man kann demnach mit vollem Rechte dasselbe dem Botaniker, wie jedem Freunde dieser Wissenschaft besonders für den Bereich unserer vaterländischen Flora nur empfehlen. Nun folgt noch ein vollständiges Register der lateinischen und deutschen Gattungsnamen und das Ganze schliesst würdig mit 7 Tafeln Abbildungen, welche zur Erläuterung der botanischen Kunstsprache dienen.

Dr. Löhr.

Professor Kerl's Anleitung zum Löthrohrprobiren.

Welchen hervorragenden Theil der Analyse die Löthrohrprobirkunst einnimmt, wissen die Mineralogen und Metallurgen wohl zu schätzen; doch wäre es wünschenswerth, wenn sie auch von den Pharmaceuten mehr, als es bisher geschieht, geübt wird, da dieselben durch ihre Stellung gerade so häufig um Untersuchungen angegangen werden. Der in Clausthal in zweiter sehr vermehrter Auflage erschienene Leitfaden bei qualitativen und quantitativen Löthrohr-Untersuchungen vom Professor Bruno Kerl, Lehrer an der Bergschule daselbst, giebt ihnen Gelegenheit, sich selbstständig in dieser Kunst weiter zu bilden, giebt ihnen ein Schema, zusammengesetztere Körper in kurzer Zeit qualitativ zu untersuchen; ferner genaue Vorschriften, den Gehalt der wichtigeren Metallverbindungen mittelst des Löthrohrs schnell quantitativ zu bestimmen, eine Kunst, die vielen Pharmaceuten noch durchaus unbekannt ist. Trotz seiner ausserordentlichen Reichhaltigkeit ist es bei weitem nicht so voluminös und deshalb übersichtlicher, als Plattner's bekanntes Werk. Die Ausstattung des Büchleins ist vortrefflich. Haben wir auch keinen Mangel an Anleitungen zum Löthrohrprobiren, so empfiehlt sich doch dies Werk des berühmten Verfassers ganz besonders durch seine Klarheit für solche, welche auf das Selbststudium angewiesen sind.

H. H.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

Digitized by Google

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXVI. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die dem Rose'schen Verfahren bei Nachweisung von Blutspuren vindicirte Bedeutung;

von

Dr. R. Kemper

zu Bissendorf bei Osnabrück *).

Der Herr Land-Physicus Dr. Erpenbeck zu Meppen hat Ansichten über Nachweisung von Blutspuren mitgetheilt, welche sich auf Versuche stützen, deren Resultate mit allbekannten und als richtig anerkannten Thatsachen im Widerspruch stehen. Durch zahlreiche Prüfungen glaubt Herr Erpenbeck z. B. dargethan zu haben, dass bei Anwendung des von Rose empfohlenen Verfahrens viele stickstoffhaltige Substanzen kein Berlinerblau bilden; die Mehrzahl dieser Substanzen lieferten Herrn Erpenbeck gelbe oder braune Niederschläge, die bei längerem Stehen der sauren Flüssigkeit wohl dunkler, aber nie blau wurden.

Wenngleich es auch für diejenigen Leser, welche sich nur oberflächlich mit Chemie beschäftigt haben, kaum eines Hinweises auf die Lehrbücher der organischen Chemie**) bedarf, um erkennen zu lassen, dass die Versuche Herrn Erpenbeck's ein Resultat gegeben haben, welches bei richtiger Ausführung derselben nicht hätte erhalten werden können, so möchten doch vielleicht Einige der Ansicht sein, dass Versuche nur durch Versuche widerlegt werden können; ich werde mir daher erlauben, spä-

*) Vom Hrn. Verfasser im Separatabdruck eingesandt.

**) Gmelin's Handbuch IV, 128. Gorup-Besanez, Zoochem. Analyse (1854) S. 53.

Digitized by Google

ter einige der von mir vorgenommenen Prüfungen anzuführen, welche den Ausspruch unseres verehrten Rose, dass durch das von ihm empfohlene Verfahren nur die Gegenwart einer stickstoffhaltigen organischen Substanz angezeigt werde, vollständig bestätigen.

Nach Herrn Erpenbeck soll es nicht zu bezweifeln sein, wie wichtig und förderlich zur Erzielung eines blauen Niederschlages die Anwesenheit des Eisens, und zwar eines qualificirten Eisenantheils, während des Verbrennens der verdächtigen Flecke im Glasrohr sei. — Dieser Ansicht kann ich nicht beistimmen, da beim Rose'schen Verfahren durch Schmelzen im Glasrohr nicht Blutlaugensalz oder die ihm analoge Natriumverbindung, sondern einfach Cyannatrium sich bilden soll; wird die Lösung der Schmelze darauf mit Eisenoxyduloxydlösung versetzt, so werden diese Oxyde durch das gleichfalls vorhandene Aetznatron gefällt, und erst jetzt bildet sich aus dem Cyannatrium und dem Eisenoxydul die dem Blutlaugensalz entsprechende Natriumverbindung, welche, nach dem Uebersättigen mit Säure, mit dem zugesetzten Eisenoxydsalze Berlinerblau erzeugt.

Wie man, wenn richtig gearbeitet wurde, nach hinreichendem Säurezusatz einen gelben oder braunen Niederschlag erhalten kann, der nach öfterm Uebergiessen mit frischem Wasser dunkler werden soll, ist mir ein Räthsel; man kann nur einen blauen Niederschlag oder, bei Abwesenheit von Stickstoff, eine klare Flüssigkeit erhalten, welche nur dann weissliche Flocken absetzt, wenn durch heftiges Schmelzen Kieselerde aus dem Glase oder den Aschenbestandtheilen der organischen Substanzen aufgenommen wurde.

Ist eine Reaction auf Entstehung eines Niederschlages gegründet, so richtet sich die Schärfe derselben nach der Auflöslichkeit des Niederschlages in dem angewandten Menstruum; absolut unlöslich möchten wohl wenige Stoffe sein. Wenn nun auch bei vorsichtiger Ausführung des Schmelzens stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Natrium stets eine entsprechende Menge Cyanna-

Digitized by Google

trium sich bildet, so kann dieselbe doch unter Umständen so gering sein, dass nach dem Eisenzusatze und Uebersättigen mit Säure weder ein Niederschlag von Berlinerblau, noch eine grünliche Färbung entsteht. In diesem Falle ist jedoch der Stickstoffgehalt so unbedeutend, dass er für die Praxis keine Wichtigkeit hat, wie ich aus dem weiter unten aufzuführenden Versuche mit Urin schliessen zu dürfen glaube. Zu beachten ist aber, dass auch stickstoffreichere Substanzen bei Anwendung dieses Verfahrens kein Berlinerblau erzeugen, wenn

1) durch Benutzung eines zu weiten Glasrohrs und bei zu anhaltendem Glühen das Cyannatrium in cyansaures Natron verwandelt ist, und
2) man nicht Sorge trägt, dass das schmelzende Natrium mit der organischen Substanz oder, richtiger, der stickstoffhaltigen Kohle in innige Berührung kommt.

Herr Erpenbeck nennt eine Anzahl der von ihm untersuchten Substanzen, welche nach der angeführten Behandlung keinen blauen Niederschlag lieferten; ich wählte von diesen verschiedene und prüfte dieselben nach dem Rose'schen Verfahren, nachdem ich mich zuvor überzeugt hatte, dass das Leinen, auf welchem die Stoffe eingetrocknet wurden, keinen Stickstoff enthielt. Blut, Nasenschleim, Trachealschleim, Käse, Rahm, Urin gaben theils sofort, theils nach etwa halbstündigem Stehen einen deutlichen, rein berlinerblauen Niederschlag; Speichel erzeugte erst nach einiger Concentration durch Verdampfen einen geringen, Milchkaffee und Cochenilledinte keinen Niederschlag. Wollenzeug (Tuch), mochte dasselbe nun grün oder schwarz gefärbt sein, lieferte bei Behandlung nach Rose'scher Weise augenblicklich einen Niederschlag von Berlinerblau.

Diese Versuche beweisen vollständig, dass Herrn Erpenbeck's Angaben irrig sind, und bin ich überzeugt, dass der geehrte Herr aus den meisten der von ihm mit negativem Resultate untersuchten Substanzen einen rein berlinerblauen Niederschlag erzielen wird, wenn derselbe auf folgende Weise verfährt. Stückchen

Digitized by Google

Leinen werden durch einmaliges Eintauchen oder Bestreichen mit den zu prüfenden Stoffen versehen und von dem so präparirten Leinen ein 3 Millim. breites und 4 Millim. langes Stückchen zu einem Versuche benutzt. Die unten zu einer kurzen Spitze ausgezogenen Glasröhrchen, in welchen ich das Schmelzen vornahm, waren 7—8 Centim. lang und hatten 3 Millim. innere Weite; es wurde zunächst ein Stückchen Natrium in das Rohr gegeben, dann das zu untersuchende Leinen und dieses wieder mit einem oder zwei Stückchen Natrium bedeckt. Nachdem anfangs über der einfachen Weingeistlampe geglüht war, wurde später die Hitze durch Anwendung eines Löthrohrs verstärkt, um das überschüssige Natrium zu verflüchtigen. 0,300 Grm. Natrium reichen für 15 Versuche aus.

Um die Schärfe der Reaction darzuthun, wurde ein 65 Millim. breites und 70 Millim. langes Stück Leinen gewogen, dann in Urin getaucht und wieder gewogen; es hatte 1,250 Grm. an Gewicht zugenommen. Nach dem Trocknen wurde ein 3 Millim. breites und 4 Millim. langes Stückchen, also etwa $^1/_{380}$, abgeschnitten und aus diesem ein deutlicher Niederschlag von Berlinerblau erhalten. Nimmt man an, 1000 Th. Urin enthalten 20 Th. Harnstoff, so würden in dem zum Versuche benutzten Stückchen $^{25}/_{380}$ Milligrm. Harnstoff oder $^{16}/_{380}$ (etwa $^1/_{24}$) Milligramm Stickstoff vorhanden gewesen und letzterer nachgewiesen sein. Da nun aber Harnstoff nicht der alleinige stickstoffhaltige Bestandtheil des Harns ist, und man einwenden könnte, dass durch ungleichmässiges Eintrocknen des Urins gerade der zum Versuche benutzte Theil des Leinens reicher an Stickstoff gewesen, so erhellt, dass freilich obige Zahlen keine absolute Richtigkeit in Anspruch nehmen können, aber dennoch einigermaassen die Schärfe der Reaction erkennen lassen.

Es ist demnach der von Hrn. Erpenbeck aufgestellte Satz:

„Wo das Rose'sche Verfahren des Glühens des verdächtigen Fleckes mit Natrium in der Glasröhre sofort oder doch bald ohne Weiteres einen berlinerblauen

Digitized by Google

Niederschlag giebt, während die unbefleckte Substanz selbst es nicht thut, da rührt der Fleck sicher von Blut her. Es ist vorzüglich dort anzuwenden, wo die Flecke klein und im Wasser schwer löslich sind“, durchaus unhaltbar; es muss heissen: so kann derselbe von Blut herrühren. Dass Fettflecken bei der Rose'schen Probe kein Berlinerblau geben, ergiebt sich aus ihrem Mangel an Stickstoff.

Ueber Salicin im Harne;

von

Dr. X. Landerer.

Ein mir sehr befreundeter junger Mann, der jedes Jahr am Wechselfieber litt und dagegen viele Unzen Chinin und China-Präparate genommen, hatte eine solche Abneigung gegen dasselbe erhalten, dass er sich nicht mehr entschliessen konnte, solches zu nehmen. Man rieth, diesem Patienten Salicin zu geben, und sei es nun der Glaube, dass dieses ihm nützen würde, er nahm es und das Fieber blieb aus. Der Patient nahm später noch mit Vergnügen jeden Morgen einige Gran Salicin, um sich vor dem Fieber zu schützen. Da ich in früheren Jahren Gelegenheit hatte, die Gegenwart von Chinin im Harne der Fieberkranken aufzufinden, so untersuchte ich auch diesen Harn auf einen Salicingehalt. Der Patient hatte ungefähr 2 Quentchen Salicin in Pulverform zu sich genommen. Zur Auffindung desselben hatte ich 3 Pfund dieses Harns, der einen sehr bittern Geschmack besass, im Wasserbade mit der grössten Vorsicht zur Honigconsistenz abgedampft, diese dicke syrupähnliche Harnflüssigkeit in Weingeist geschüttet und mit demselben auf Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden in Digestion gesetzt. Die erhaltene weingeistige Lösung, welche jedoch noch sehr gelb gefärbt war, wurde von Neuem mit Thierkohle digerirt und nach einer mehr oder weniger bewirkten Entfärbung zur Trockne verdampft. Dieser Rückstand gab mit concentrirter Schwe-

Digitized by Google

felsäure eine röthliche Färbung, die jedoch nicht so intensiv hervortritt als bei dem reinen Salicin, was den mit aufgelösten Extractivstoffen zuzuschreiben ist. Ein anderer Theil dieses Rückstandes mit Salzsäure längere Zeit gekocht, verursachte eine bedeutende Trübung und nach dem völligen Erkalten bildete sich ein feinkörniger krystallinischer Niederschlag, den ich für das Saliretin hielt, so dass ich aus diesen Erscheinungen, wie aus dem bittern Geschmack an der Existenz des Salicins in dem untersuchten Harne nicht den geringsten Zweifel hege.

Vorkommen von Saligenin im Biere;

von

Dr. H. Ludwig.

Von einem befreundeten Apotheker wurde mir eine kleine Menge von Flüssigkeit, welche aus 1 Seidel verdächtigen Bieres durch Fällen desselben mit Bleizucker, Behandeln des Filtrats mit HS, Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist und Verdampfen des Weingeistes gewonnen war, zur Prüfung auf einen etwaigen Gehalt an Strychnin oder Pikrotoxin zugesendet. Mit Natronlauge alkalisch gemacht, dreimal hintereinander mit Aether geschüttelt, die abgehobenen Aetherauszüge verdunstet, blieb eine geringe Menge farblosen Rückstandes, der empfindliches geröthetes Lackmuspapier nicht bläute, mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben sich deutlich röthete, welche Röthung aber nach Zusatz einiger Körnchen chromsauren Kalis sich nicht in Violett ändert, aber nicht von Strychnin herrührte. Die mit Aether geschüttelte Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, aber noch mit Aether geschüttelt, der abgehobene Aether verdunstet, der farblose, sauer reagirende Rückstand mit Kupfervitriollösung, dann mit überschüssiger Natronlauge vermischt und gekocht. Es trat keine Reaction zu Kupferoxydul ein, womit die Abwesenheit des Pikrotoxins dargethan war. Die ursprüngliche Flüssigkeit schmeckte anfangs kaum bitter,

Digitized by Google

erst nach einiger Zeit trat ein bitter kratzender Nachgeschmack auf. Ich vermuthete deshalb in dem fraglichen Biere Salicin und Saligenin; letzteres löst sich in Aether und wird von concentrirter Schwefelsäure geröthet. Das fragliche Bier ist anstatt mit Hopfen mit Weidenrinde gekocht worden, um ihm bitteren Geschmack zu geben.

Verunreinigungen des metallischen Wismuths;

von

Dr. X. Landerer.

Da ich viel Gelegenheit hatte, mich mit der Bereitung des Wismuth-Subnitrats zu beschäftigen und mir bei der Lösung des Metalls Erscheinungen vorkamen, die ich mir nicht zu erklären im Stande war, so überzeugte ich mich, dass ich es oftmals mit Wismuth zu thun hatte, das vielleicht entweder absichtlich oder auch zufällig Beimengungen hatte. Beimengungen von Silber oder Kupfer, die mir vorgekommen, sind gewiss keine absichtlichen und lassen sich leicht erklären, da die meisten Wismutherze, aus denen das metallische Wismuth theils durch einen Saigerungs-, theils durch einen Schmelzprocess gewonnen wird, silberhaltig sind. Vor allem glaube ich nun der folgenden wahrscheinlich absichtlichen und strafbaren Beimengungen zu gedenken. Ich löste das Wismuth, das mir schon von Anfang an wegen der mehr grauen Farbe, des matten Glanzes, der weniger blätterigen Structur, des starken Rauches vor dem Löthrohre u. s. w. als verdächtig vorkam, in Salpetersäure, es bildete sich unter dem ungelösten Metalle ein starker Absatz eines weissen Pulvers, dessen Menge zunahm, je mehr Salpetersäure ich zur Lösung anwendete, so dass ich mir diese Erscheinung gar nicht erklären konnte. Diesen unlöslichen Rückstand, den ich auf ungefähr 25 bis 30 Proc. schätzte, legte ich bei Seite, um ihn genauer zu untersuchen. Derselbe bestand theils aus ungelöstem Wismuth und wurde mit dem in Rede stehenden weissen Pulver vermengt, durch Kochen in Salzsäure aufgelöst,

Digitized by Google

und diese Lösung gab durch alle auf Antimonium gegebenen Reagentien die Gegenwart dieses Metalles zu erkennen. Auf Zusatz von Schwefelammonium zu der mit Ammoniak genau gesättigten Flüssigkeit zeigte sich der für dieses Metall charakteristische pomeranzengelbe Niederschlag, und auch durch die Marsh'sche Methode wurden die Antimonflecken erhalten. Dem zu Folge war dieses *Bismuthum metallicum* antimonhaltig und die dem Wismuth beigeschmolzene Menge auf ungefähr 20 bis 30 Proc. anzunehmen.

Dass aus einer solchen strafbaren Verfälschung mittelst Antimonium bei den von Tag zu Tag sich steigernden Preisen des Wismuths dem Verfälscher ein bedeutender Gewinn zukommt, ist leicht einzusehen. Da ich nicht weiss, ob diese Art der Beimengung des Antimons zum Wismuth auch anderen Collegen schon vorgekommen und ob solche zur Sprache gekommen ist, so hielt ich es für nützlich, die vorstehende Mittheilung zur allgemeinen Kunde zu bringen. Bemerken will ich dabei noch, dass nach dem Oriente nicht die reinsten Producte des Auslandes kommen, theils des Gewinnstes wegen, theils in der Ueberzeugung, dass der Besteller, der sein Augenmerk besonders auf die Wohlfeilheit richtet, diese Producte, mögen sie nun Kunst- oder Naturproducte sein, nicht genau kennt und nicht zu untersuchen versteht.

Ueber Phosphoroxyd;

von

Demselben.

Ich wollte mir nach der allbekannten Methode phosphorige Säure darstellen, legte mehrere Phosphorstangen in eine sehr weithalsige Flasche und stellte sie an einen feuchten Ort. Ein unglücklicher Zufall wollte es, dass die heissen Strahlen der Mittagssonne auf das Glas fielen, der Phosphor begann nun zu brennen und statt phosphoriger Säure erhielt ich phosphorsaures Phosphoroxyd. Diese Entzündung ereignete sich in meiner Abwesenheit;

Digitized by Google

als ich am andern Tage das Glas aufsuchte, sah ich zu meinem Schrecken die innern Wände des Glases mit den verschiedensten und prächtigsten Schattirungen von Roth und Gelb und mit den vielfältigsten warzenförmigen baumähnlichen Formen aus diesem Oxyd bedeckt; was mich aber am meisten interessirte, waren Formen, die den kryptogamischen Pflanzen ganz ähnlich sahen, und ein grosser Theil des Glases war einem Moiré ähnlich, wie ich dieses einmal bei brennendem Schwefel beobachtet hatte. Die durch die Sonnenstrahlen entwickelte Hitze dürfte ungefähr 36—40° R. gewesen sein.

Ueber die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen;

von

Rammelsberg*).

Durch die Untersuchungen Karsten's ist es ausser Zweifel gesetzt, dass der Kohlenstoff im Roheisen theils in chemischer Verbindung, theils als Graphit beigemengt vorkommt. Jener, der chemisch gebundene, nimmt beim Auflösen des Roheisens in Säuren (Chlorwasserstoffsäure) an der Zersetzung Theil, der letztere ist indifferent. Der gebundene Kohlenstoff verhält sich ähnlich dem Schwefel, Phosphor und vielleicht auch dem Silicium, von welchem sich beim Auflösen ihrer im Roheisen enthaltenen Verbindungen mit Eisen flüchtige Verbindungen mit Wasserstoff bilden, so zwar, dass der Schwefel dadurch vollständig, der Phosphor theilweise entfernt wird, und selbst der Kiesel beim Auflösen von Kieseleisen nach Calvert eine, jedoch jedenfalls nur kleine Menge Siciliumwasserstoff bilden soll. Wenn die zum Auflösen des Kohlenstoffeisens dienende Säure concentrirt ist, wird von dem chemisch gebundenen Kohlenstoff nichts im freien festen amorphen Zustande abgeschieden, sondern derselbe ver-

*) Vom Verfasser im Separatabdruck eingesandt. D. R.

Digitized by Google

wandelt sich vollständig in jene stark riechende flüchtige ölartige Verbindung, die grossentheils in dem freien Wasserstoff verdunstet, und nur in kleiner Menge in der sauren Flüssigkeit sich auflöst.

Karsten hatte aus vielfachen Versuchen den Schluss gezogen: die beiden in ihren physikalischen Eigenschaften verschiedene Arten des Roheisens, das graue und das weisse, seien hauptsächlich chemische Verbindungen von Kohlenstoff und Eisen, aber das graue ist mit ausgeschiedenem Kohlenstoff (Graphit) gemengt. Daher hinterlasse weisses Roheisen beim Auflösen in Säuren keinen kohligen Rückstand.

Als der leider so früh verstorbene C. Bromeis die Eisenhüttenproducte der Werke von Mägdesprung (Anhalt-Bernburg) untersuchte*), fand er nichts desto weniger in allen dortigen Arten weissen Roheisens eine nicht unbedeutende Menge Graphit, und zwar in der ausgeprägtesten Art, dem Spiegeleisen, sogar etwas mehr als in den übrigen. Nach C. Bromeis ist nämlich der Gehalt an Kohlenstoff im Mägdesprunger

	gebunden	Graphit	in Summa
grellen weissen Roheisen	3,518 Prc.	0,500 Prc.	4,018 Prc.
gaaren „ „	2,908 „	0,550 „	3,458 „
Spiegeleisen	3,10 „	0,72 „	3,820 „

so dass etwa $^1/_5$ des Kohlenstoffs in diesen Eisenarten als Graphit vorhanden ist.

Aber das Spiegeleisen von Mägdesprung steht in dieser Beziehung nicht allein da. Ich habe neuerlich dasjenige von der Lohhütte bei Müsen (Siegen), welches nach Karsten 5,8 Proc. gebundenen Kohlenstoff enthält, näher geprüft, und darin ebenfalls Graphit gefunden, den man in der That schon durch eine Loupe hie und da in den Höhlungen der silberweissen Blätter erkennen kann**). Als 108,266 Grm. in concentrirter Chlorwasserstoffsäure

*) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 43. S. 241.

**) In meiner vor 13 Jahren erschienenen Metallurgie habe ich schon bemerkt, dass beim Erkalten grösserer Massen von Spiegeleisen die Graphitbildung wohl nie ganz zu verhindern ist.

Digitized by Google

bei Luftabschluss aufgelöst wurden, blieb ein dunkler Rückstand, der, nach wiederholtem Kochen mit frischer Säure und Auswaschen, in einer Platinschale mit mässig starker Kalilauge übergossen, eine heftige Entwickelung von Wasserstoffgas zeigte, indem sich das Siciliumoxyd, welches mit dem Graphit gemengt war, als Kieselsäure auflöste, (und der vorher schwache Geruch der flüchtigen Kohlenstoffverbindung stark hervortrat). Nach dem Digeriren wurde die alkalische Flüssigkeit abfiltrirt, die Waschwässer gingen trübe hindurch, und als die Ursache dieser Trübung ergab sich Titansäure, welche allerdings nur bei Anwendung so grosser Mengen Material im Roheisen selbst nachzuweisen ist*). Der rückständige Graphit färbte Aether und Alkohol beim Kochen schwach gelblich; er wurde schliesslich noch mit Säure und Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet. Er hatte nun ein ganz reines Ansehen und wog 1,848 Grm., d. h. er betrug 1,707 Proc. des Roheisens. Beim Verbrennen in Sauerstoff hinterliess er 5,56 und 5,85 — im Mittel 5,7 Proc., so dass seine wahre Menge, wenigstens annähernd, 1,742 Gramm = 1,61 Proc. des Roheisens ist.

Nimmt man nun den gesammten Kohlenstoffgehalt dieses Roheisens mit Karsten zu 5,8 Proc. an, so macht der chemisch gebundene Kohlenstoff nur 4,2 Proc. aus.

Ungeachtet, wie hiernach erwiesen ist, zwischen den blättrigen Massen des Spiegeleisens sich Ausscheidungen von Kohlenstoff finden können, wird doch Niemand bezweifeln, dass das Spiegeleisen selbst ein homogener und physikalisch wohl charakterisirter Körper ist. Aber höchst selten gelingt es, wirkliche Krystalle zu finden, denn die Masse stellt nur ein Aggregat blättriger polyedrischer Theile dar (gleich dem Zink), deren Neigungen nichts Constantes haben. Nur einmal habe ich in Höhlungen

*) Die aufgelöste Kieselsäure wurde = 1,345 = 0,628115 Kiesel = 0,58 Proc. gefunden, wobei die in der sauren Auflösung des Eisens enthaltene nicht in Anschlag gebracht ist. Karsten giebt im Ganzen nur 0,524 Proc. Kiesel an.

Digitized by Google

kleine Krystalle gefunden, rechtwinklig vierseitige Tafeln, die an zwei gegenüberstehenden Seiten eine Zuschärfung von 112° 24′ zeigten (Winkel der Zuschärfungsfläche gegen die Tafelfläche = 123 3/4°). Die unvollkommene Ausbildung lässt nicht entscheiden, ob diese Krystalle zweigliederig sind, wie es den Anschein hat.

Es ist also gewiss gerechtfertigt, das Spiegeleisen als eine chemische Verbindung von Kohlenstoff und Eisen zu betrachten (die freilich etwas Kieseleisen und Phosphoreisen gleich wie die entsprechenden Manganverbindungen einschliesst), und Karsten hat es in der That für das Roheisen mit dem Maximum des Kohlenstoffgehalts angesehen, der nach ihm stets 5—6 Proc. beträgt.

Allein diese Ansicht ist ganz unbegründet; das Spiegeleisen kann sehr ungleiche, grössere oder kleinere Mengen Kohlenstoff enthalten, ohne in seinen äusseren Eigenschaften verändert zu werden. Will man nicht die älteren Versuche Berthiers anführen, der im Spiegeleisen höchstens 3,6 Proc. Kohlenstoff fand, so muss doch das Mägdesprunger Spiegeleisen, welches nach C. Bromeis gar nur 3,1 Proc. gebundenen Kohlenstoff enthält, Karsten's Ansicht mindestens zweifelhaft erscheinen lassen. Um aber Gewissheit über diesen Punct zu erlangen, habe ich selbst das Spiegeleisen von Mägdesprung zu verschiedenen Zeiten auf seinen Kohlenstoffgehalt untersucht.

Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd = 3,823 Prc.
Methode von Weyl ..... = 3,90 „
Zerlegung durch Kupferchlorid ..... = 3,786 „
Bromeis hatte gefunden ..... = 3,82 „

Es wäre denkbar, dass im Spiegeleisen ein anderer electronegativer Körper gleichsam als Vertreter des Kohlenstoffs vorhanden wäre. Dies könnte wohl nur der Kiesel sein. Allein die Analysen zeigen gerade das Umgekehrte: die kohlenreichen Spiegeleisen (Müsen, Sayn) sind auch die kieselreichen, und umgekehrt. In jenen ist mehr als 1/2 Procent Kiesel enthalten, in dem Mägdesprunger

Digitized by Google

nur 0,17 Proc., und in den steirischen, die nach Buchner auch nur 3,75—4,14 Proc. Kohlenstoff enthalten, soll gar nur 0,01—0,27 Proc. Kiesel sich finden.

Vor längerer Zeit suchte Gurlt zu beweisen*), dass es zwei bestimmte Carburete des Eisens gebe, Viertel- und Achtel-Carburet, Fe^4C und Fe^8C, und das Spiegeleisen das erstere, das octaëdrisch krystallisirte graue Roheisen das letztere sei. Die Berechnungen aber, worauf diese Annahmen sich stützen sollen, sind ganz hypothetisch, selbst wenn die Zusammensetzung des Spiegeleisens constant wäre, was sie nicht ist. Man kann allerdings die Hypothese aufstellen, dass die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen im Roheisen analog zusammengesetzt seien dem Kieseleisen, Phosphoreisen und Schwefeleisen, die darin vorkommen, und dass das Mangan isomorph dem Eisen sei. Berechnet man aber das Atomverhältniss jener electronegativen Körper zu dem dieser electropositiven, so erhält man für das Spiegeleisen von

Müsen ..... 1 : 4,5
Mägdesprung .... 1 : 5,3

mithin keineswegs das Verhältniss von 1 At. : 4 Atomen.

Aber eben so wenig existirt das angebliche Achtel-Carburet, Fe^8C, von dem Gurlt behauptet, es erscheine als krystallisirtes graues Roheisen. Nicht selten tritt bekanntlich der Fall ein, dass graues Roheisen deutliche Octaëder bildet, die zwar nicht messbar, höchst wahrscheinlich jedoch regulär sind. Ich stelle hier vier Analysen solchen krystallisirten Roheisens zusammen:

1. Vom Harz (wahrscheinlich von Rothehütte). Von mir untersucht.
2. Von Lauchhammer; spec. Gew. = 6,39 — 6,43. Ebenfalls von mir untersucht. (Aus Wiesenerzen erblasen.)
3. Von Gleiwitz. Von Gurlt analysirt.
4. Von der Lölling in Kärnthen. Von R. Richter analysirt.

*) Bergwerksfreund Bd. 18.

Digitized by Google

	1.	2.	3.*)	4.
Graphit....	2,604	2,519	2,84	2,122
Kohlenstoff	0,201	0,373	2,46	0,967
Kiesel.....	1,896	1,148	0,26	0,972
Phosphor ..	0,065	0,406	?	0,021
Schwefel...	0,069	0,043	?	0,008
Arsenik....	—	—	—	0,005

Das Atomverhältniss dieser electronegativen Körper und des Eisens (Mangans) ist

in 1 = 1 : 19
2 = 1 : 21
3 = 1 : 8
4 = 1 : 12,5

also nur in der von Gurlt selbst untersuchten Probe so, wie allgemein von ihm vorausgesetzt. Auch die Berechnung anderweitiger guter Analysen grauen Roheisens lehrt, dass stets auf 1 At. Kohlenstoff (Kiesel, Phosphor) weit mehr als 8 At. Eisen kommen.

Wir sehen also: weisses und graues Roheisen sind unter günstigen Umständen fähig, in bestimmten Formen zu krystallisiren; eine Einlagerung frei ausgeschiedenen Kohlenstoffs verhindert die Bildung der Krystalle oder die krystallinische Ausbildung der Masse nicht. Beide bestehen aus Kohleneisen, Kieseleisen und Phosphoreisen, deren Zusammensetzung nicht immer dieselbe, überhaupt im Einzelnen nicht zu ermitteln ist. Wenn aber die Zusammensetzung d. h. das Verhältniss der Bestandtheile in krystallisirten Körpern schwankend ist, ohne dass die Form sich ändert, so darf man den Grund sicherlich nur in der Isomorphie der Körper suchen, und eine solche dürfte beim Roheisen als einzig mögliche Erklärung seiner Constitution gelten.

Das Eisen, im reinen metallischen Zustande, kennt

*) Gurlt's Angabe von 2,46 Proc. gebundenem Kohlenstoff erscheint nicht weniger problematisch, als die, dass nur Spuren von Phosphor vorhanden seien.

Digitized by Google

man zwar nicht krystallisirt, allein Stabeisen und Meteoreisen haben die Structur regulär krystallisirter Körper.

Der Kohlenstoff krystallisirt als Diamant regulär.

Der Kiesel oder das Silicium krystallisirt regulär.

Der Phosphor krystallisirt regulär.

Die wesentlichen Bestandtheile des Roheisens treten also für sich in denselben Krystallformen auf, und wenn diese auch regulär sind, so hat es doch nichts Unwahrscheinliches, dass alle diese Elementarstoffe isomorph sind, so dass ich glaube, man könne das Roheisen als eine isomorphe Mischung seiner Bestandtheile ansehen, woraus dann die Wechsel in seiner Zusammensetzung sich erklären. Der Kohlenstoff ist, meiner Ansicht nach, als chemisch gebundener, in einem regulär krystallisirten Roheisen in der Diamantmodification enthalten.

Ueberhaupt giebt es ja eine Anzahl regulär krystallisirter isomorpher Mischungen von Metallen, theils solcher, welche aus zwei regulären Metallen bestehen, wie die Legirungen von Gold und Silber, von Blei und Silber (Werkblei) und Silber und Quecksilber (die natürlichen Amalgame $AgHg^2$ und $AgHg^3$), theils solcher, deren eines Metall für sich gewöhnlich nicht regulär auftritt. Aber offenbar ist die Heteromorphie eine durchgreifende Eigenschaft elementarer Körper, und eben so gut bei den Metallen wie beim Schwefel und Kohlenstoff vorhanden. Die sechsgliedrigen (Antimon, Arsenik, Tellur, Wismuth, Zink, Palladium, Iridium, Osmium, und das viergliedrige dem Bor isomorphe Zinn sind sicherlich unter Umständen fähig, in den Formen des regulären Systems aufzutreten*), gleichwie Gold, Silber, Kupfer, Blei u. s. w., oder auch das Zinn sechsgliedrig sein können.

Schon vor längerer Zeit**) führte ich (regulär) krystallisirtes Messing aus je 1 At. Kupfer und Zink bestehend, an, und dasselbe ist später auch von Herrn G. Rose

*) Ueber regulär krystallisirtes Arsenik s. Elsner im J. f. pr. Ch. Bd. 22. S. 344 und Cooke ebend. Bd. 84. S. 479.

**) S. mein Lehrbuch der Metallurgie S. 20.

Digitized by Google

bestätigt worden *). Besonders interessant aber sind die regulär krystallisirten isomorphen Mischungen von gewöhnlich regulären und sechsgliedrigen Metallen, welche die Mineralogen mit den Namen Speiskobalt, Tesseralkies und Weisnickelkies bezeichnen. In ihnen ist das Arsenik als regulär krystallisirtes enthalten. Ihre chemische Zusammensetzung ist dermaassen variabel, dass sie ganz allgemein nur als R^mAs^n zu bezeichnen sind, eine Folge jener zweifachen Isomorphie, einerseits der electropositiven Metalle (Nickel, Kobalt, Eisen), andererseits dieser und des Arseniks. Kommen auch Mischungen RAs unter den Speiskobalten und als Weissnickelkies vor, so überwiegen doch eben so oft die electropositiven Metalle (R^4As^3) gleich wie das Arsenik (R^3As^4, R^2As^3).

Ferner giebt es sechsgliedrig krystallisirte isomorphe Mischungen von Metallen, und zwar nicht bloss solche, deren beide Bestandtheile gewöhnlich sechsgliederig sind, wie das Tellurwismuth, vielleicht auch das Osmiridium, sondern auch solche, deren eines Metall für gewöhnlich eine andere Form zeigt. Hierher muss man Rothnickelkies (Ni^2As) und Antimonnickel (Ni^2Sb) rechnen, und gewiss krystallisiren manche Legirungen ebenfalls sechsgliedrig, wiewohl es selten gelingt, ihre Form näher zu bestimmen.

Unter den Hüttenproducten von Schlackenwalde in Böhmen habe ich eine solche Legirung gefunden, die äusserlich von schöner Goldfarbe, innen aber weiss ist. Die langprismatischen Krystalle sind nur insofern messbar, als man sich überzeugen kann, dass sie sechs Flächen haben, deren Neigung sammt und sonders $= 120^0$ ist (die Winkel waren oft sehr nahe 120^0, im Ganzen zwischen 118^0 und 121^0). Das spec. Gew. ist $= 6{,}994$ und die Zusammensetzung

Zinn.....	80,83
Kupfer...	18,91
	99,74

*) Poggend. Ann. Bd. 107. S. 448.

Digitized by Google

was am genauesten der Mischung Cu^3Sn^7 entspricht, sich aber auch nicht weit von $CuSn^2$ entfernt*).

Diese Thatsachen finden ihre Bestätigung in anderen schon länger bekannten. Eine krystallisirte gelblichweisse Kupfer-Zinnlegirung, deren spec. Gew. = 7,53 und welche aus 77,63 Proc. Zinn und 21,88 Proc. Kupfer besteht, d. h. $CuSn^2$ ist, krystallisirt nach Miller in regelmässig sechsseitigen Prismen, die senkrecht zur Axe spaltbar sind**).

Diese Legirungen sind isomorphe Mischungen von sechsgliedriger Form, entstanden aus dem gewöhnlich regulären Kupfer und dem gewöhnlich viergliedrigen Zinn.

Von viergliedrigen Legirungen sind mehrere bekannt. Schmilzt man Zinn mit Gold zusammen, so entstehen gut messbare Krystalle, deren Goldgehalt von 27,5 bis 43 Procent schwankt, d. h. welche = $AuSn^9$ bis $AuSn^5$ sind. Sie sind von Miller gemessen worden***), und stellten nach ihm durch Vorherrschen der Endfläche tafelartige Combinationen von Quadratoctaëdern beiderlei Ordnung dar, die nach der Endfläche vollkommen spaltbar sind. Unter den Octaëdern kommen mehrere den beim Zinn beobachteten so nahe, dass diese Legirungen offenbar mit dem Zinn isomorph sind, und das Gold darin ebenfalls viergliedrig krystallisirt ist.

Unter den Hüttenproducten von Schlackenwalde habe ich eine Legirung von Zinn und Eisen in feinen Nadeln von hellgrauer Farbe gefunden, die zum Theil bunt angelaufen sind. Nach meinen Messungen sind es quadratische Prismen mit gerader Abstumpfung der Kanten, so dass Winkel von 90^0 und 135^0 immer wiederkehren. Das spec. Gew. ist = 7,534. Die Analyse gab

Zinn.....	92,01
Eisen....	8,05
	100,06

*) Kocht man eine solche Legirung mit Chlorwasserstoffsäure, so entsteht eine farblose Auflösung, welche Kupferchlorür und Zinnchlorür enthält.

**) Poggend. Ann. Bd. 36. S. 478.

***) J. f. pr. Chem. Bd. 84. S. 319.

Digitized by Google

entsprechend $FeSn^5$ oder $FeSn^6$, welche Formeln 91,3—92,64 Proc. Zinn verlangen.

Schon früher hat Lassaigne die Mischung Fe^3Sn, von spec. Gew. = 8,733 als quadratische Nadeln beschrieben, und kürzlich theilte Nöllner mit*), dass beim Auflösen von Bankazinn mikroskopische Krystalle = $FeSn^2$ zurückbleiben, deren spec. Gew. = 7,446 ist.

Die einzige bis jetzt bekannte zinnfreie Legirung, welche hierher gehören dürfte, ist das Goldamalgam von Mariposa in Californien, welches nach Sonnenschein**) = $AuHg^3$ ist, ein spec. Gew. = 15,47 hat, und mikroskopische quadratische Prismen bildet. Gewiss würde es sehr interessant sein, wenn sich die viergliedrige Form des Goldes und Quecksilbers an dieser isomorphen Mischung beider constatiren liesse.

Wir kommen endlich zu den zweigliedrigen Legirungen, welche aus der isomorphen Mischung von Metallen hervorgehen. Hierher gehört zuvörderst das Antimonsilber, dessen ältere Analysen auf verschiedene Mischungen, Ag^4Sb und Ag^6Sb, hindeuten. Durch Zusammenschmelzen von Antimon und Zink erhält man in krystallisirter Form theils Zn^2Sb, theils Zn^3Sb, welche offenbar dem Antimonsilber isomorph sind***).

Eine Wismuthlegirung, nahe = $CuNi^3Bi^5$, deren spec. Gew. = 9,46 zeigt, wie Miller fand†), dieselben Rhombenoctaëder wie Zn^2Sb. Vielleicht stimmt auch die Form des Arsenikeisens damit überein.

Hier finden wir also einerseits Antimon (Arsenik) und Wismuth, andererseits Silber, Zink, Nickel und Kupfer (Eisen) in zweigliedriger Form.

Ist das Spiegeleisen zweigliedrig, so gehört es zu diesen isomorphen Mischungen, und die Formverschiedenheit des weissen und grauen Roheisens ist Folge der Heteromorphie ihrer isomorphen Constituenten.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115. S. 233.
**) Zeitschrift d. d. geol. Gesellsch. Bd. 6. S. 243.
***) S. Cooke in Poggend. Ann. B. 96. S. 584.
† Phil. Mag. 1856. Juli.

Digitized by Google

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Stammpflanze des Euphorbium.

Das Euphorbium war schon gegen den Anfang unserer Zeitrechnung den Naturforchern und Aerzten bekannt. Nach Dioskorides stammt es von einem in Libyen einheimischen Baume, von der Tracht einer *Ferula*, der auf dem Berge Tmolus in Mauritanien gefunden werde und dessen Entdeckung zur Zeit des Königs Juba von Numidien gemacht sei. Plinius nennt die Stammpflanze ein Kraut, welches jenseit der Säulen des Herkules auf dem Atlasgebirge zu Hause sei, dem *Acanthus* ähnliche Blätter habe und den Namen von dem Euphorbios, Arzt des Königs Juba, trage.

Leo Africanus beschrieb in der Mitte des 16ten Jahrhunderts die Stammpflanze ziemlich kenntlich als eine Euphorbia, die Dodoens später zuerst abbildete, sie ist Linné's *Euphorbia officinarum*. Dodoens berichtigte zugleich auch einen Fehler in den Ausgaben des Dioskorides, denn da weder in Libyen noch in Mauritanien von den Geographen ein Berg Tmolus genannt werde, dieser vielmehr in Lydien, also in Kleinasien, vorkomme, so sei in den Exemplaren des Dioskorides für Atlas irrthümlich Tmolus untergeschoben. Auch Ruysch und Kiggelaer geben in Commelin's *Hort. Amst.* an, dass sie mehr als einmal an dieser aus den Wüsten Afrika's übersendeten Pflanze Gummistücke gefunden hätten, und Linné nahm in seiner *Materia medica* (1749) diese als Stammpflanze an.

Digitized by Google

Später (1762) änderte Linné seine Ansicht und schrieb der in Ostindien einheimischen *Euphorbia antiquorum* und ihrer Var. β. (*Euphorbia trigona Haworth*) nach dem Zeugnisse der beiden Commelyne die Drogue zu.

Einige Jahre später (1768) kam nach einer Angabe in der 8ten Auflage von Miller's Gardiners Diction., wonach das *Euphorbium* von den Kanarischen Inseln nach England eingeführt werde, noch *Euphorbia Canariensis L.* als Stammpflanze in Betracht. Zuletzt führte noch Pereira in seiner *Materia medica Euphorbia tetragona Haw.* als muthmassliche Stammpflanze auf.

Dies sind also die Quellen für die bisher angenommene Abstammung des Euphorbium, die nun zunächst zu prüfen sein werden. Wie wir oben gesehen haben, so wurde schon zu den Zeiten des Dioskorides und Plinius das Euphorbium eben dort gesammelt, woher wir es auch heute noch erhalten, nämlich in den Bergen des Atlas. Es fallen daher ohne Weiteres die in Ostindien einheimischen *Euph. antiquorum L.* und *E. trigona Haw.* als Stammpflanzen, die überdem kein anderes Zeugniss für sich haben als die Angaben des Commelyne, dass ihre Blüthen und Früchte denen der Drogue ähnlich sind, was gar nichts sagen will.

Euphorbia tetragona, welche am Cap einheimisch ist, woher kein Euphorbium kommt, möchte wohl nach der Beschreibung verglichen mit den in der Drogue vorkommenden Fragmenten der Stammpflanze ziemlich nahe stehen, ist dennoch aber, wie weiter unten gezeigt wird, speciell verschieden.

Mehr für sich hat die Annahme der *Euphorcia officinarum L.* als Stammpflanze, da sie in der nördlichen Hälfte des tropischen Afrikas einheimisch ist und vielleicht auch noch 7 — 8 ⁰ nördlicher bis Marokko geht; dazu kommt, dass sie von Ruysch, Kiggelaer, Dodoens, Linné, Murray u. a. m. für die Stammpflanze erkärt wurde. Allein nie findet man in der Drogue die

Digitized by Google

Aeste dieser Art, die sich durch ihre grössere Anzahl von Kanten leicht erkennen liesse; so dass ihre Annahme unstatthaft ist.

Was die *Euphorbia Canariensis L.* anbelangt, so lässt sich nicht leugnen, dass die in der naturellen Drogue vorkommenden Aeste, Blüthenstände und Früchte die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Theilen der *Euph. Canariensis* zeigen und es wäre sehr wohl möglich, dass, wenn auch von ihr auf den Kanarischen Inseln kein Euphorbium gesammelt werde, sie auf dem benachbarten gebirgigen Festlande vorkomme und somit dennoch die Drogue liefern könne. Hier konnte natürlich nur eine subtile Vergleichung beider Pflanzen die Entscheidung geben. Der freundlichen Mittheilung des Herrn Prof. H. Schacht in Bonn verdanke ich seine auf den Kanarien von *Euph. Canariensis* aufgenommenen Abbildungen und habe mich durch diese überzeugt, dass beide Pflanzen sich zwar sehr nahe stehen, dennoch aber verschieden sind. Da die eigentliche Stammpflanze noch nicht beschrieben ist, die in der Drogue vorkommenden Fragmente hinreichen, um sie zu charakterisiren, so habe ich sie in meiner Darstellung der off. Gew. als *Euphorbia resinifera* aufgestellt und abbilden lassen. Sie gehört zu den strauchigen, blattlosen, mit kurz-stachlichten Blattpolstern versehenen Arten, hat schlanke, 4seitige Aeste; ziemlich ebene Flächen; ziemlich langgestielte, gabeltheilige, 3-, seltener 6 — 7-köpfige Trugdolden; becherförmige Kelchkätzchen mit abstehenden, breit keilförmigen, gelben äusseren Zipfeln oder Drüsen; lang gestielte, von einem kleinen, 3eckigen Perigon unterstützte, niedergedrückte, tief dreiknöpfige Kapseln und rundliche, mit äusserst kleinen Schüppchen besezte Samen, ohne Schwiele. Es unterscheiden sich *Euph. Canariensis*: durch fast 3mal dickere blühbare Aeste; mehr erhabene Blattpolster; sitzende oder kurzgestielte, zu 1 — 3 vorhandene Kelchkätzchen; quer- oder schmallängliche, rothe äussere Zipfel oder Drüsen; *Euph. tetragona:* durch fast

Digitized by Google

sitzende, 3köpfige, zahlreiche, mit viel kleineren Kehlkätzchen versehene Trugdolden und kleinere Kapseln; *Euph. antiquorum* und *trigona:* durch 3seitige, mit ausgeschweift-gezähnten, flach zusammengedrückten Kanten versehene Aeste; *Euph. officinarum*: durch 9 — 13kantige, mit stumpfen Furchen versehene Aeste.

Berlin, den 1. August 1863. O. Berg.

Botanische Aphorismen von Dr. L.

Die früheren (vorweltlichen) Entstehungs-Perioden der Erde liefern uns nach den, noch vorhandenen und erforschten Ueberresten, aus den verschiedenen Tiefen der Gesteinformationen der Erdrinde den Beweis, dass die vorweltlichen Pflanzengebilde in Familien und Klassen, den jetzt noch auf der Erde wachsenden Pflanzenformen ähnlich waren oder doch diesen Formen entsprochen haben; aber die Sippen und Arten der früheren Perioden (mit Ausnahme der Neuesten), scheinen in der Jetztzeit nicht mehr vorhanden zu sein. Die Erklärung dafür liegt wohl darin, dass in den früheren Epochen der Erdbildung, auch grosse Einförmigkeit in der Vegetation statt gefunden hat und da die Erhebungen nur nach und nach erfolgten, so konnten die damaligen Pflanzengebilde auch nur auf sehr beschränktem Raume, inselartig auftreten und wir sehen auch heute noch, dass die Vegetation der Inseln meistens einförmiger ist, als die auf ausgedehnten Continenten.

Es ist mit den Pflanzen, wie mit den urweltlichen Thierorganismen, je älter die Perioden ihrer Entstehung, desto mehr entfernen sich auch die Pflanzengebilde von den noch jetzt vorhandenen Pflanzen-Typen und je näher diese der Jetztzeit rückt, desto ähnlicher werden sie den jetzigen Arten und Pflanzenformen. Bekanntlich gehören die Gewächse der älteren Zeitperioden zum grössten Theile den baumartigen Gefäss-Kryptogamen, den Lyco-

Digitized by Google

podiaceen, Schachtelhalmen, Laubfarnen etc. an und dann waren es Palmen- und Nadelholzwälder. Diese Urwaldungen sind in unsern Steinkohlenlagern, als unter sehr hohem Drucke allmälig verkohlten Resten erkannt worden und die zarteren Gewächsformen dieser Perioden sind in Abdrücken der die Steinkohlenflötze begleitenden Kohlen- oder Thonschieferschichten etc. nachgewiesen worden.

Diese vegetabilischen Petrefacten haben die meiste Aehnlichkeit mit den noch vorhandenen Pflanzenformen der südlichen Erdzonen und man hat daraus geschlossen, dass die Temperatur zu jener Zeit eine höhere und auf dem ganzen Universum eine gleichförmigere gewesen sein müsse.

Die Braunkohlen, welche einer späteren Zeit angehören als die Steinkohlen, scheinen wie diese, aber unter vermindertem Drucke in die verkohlte Masse, (besonders in den älteren Braunkohlenlagen) übergegangen zu sein, aber die Wälder dieser Perioden bestanden aus anderen Nadelholzarten und in den jüngeren Schichten der Braunkohlenformation, besonders in den Lettenablagerungen finden sich auch schon Reste von Laubholzstämmen, die Verwandten dieser Baum- und Pflanzenreste gehören dem wärmeren wie auch unserem Klima an.

Die Vegetation der früheren Zeitperioden ist, je näher sie unserer Zeit angehört, artenreicher und mannigfaltiger geworden und haben dann auch immer mehr Aehnlichkeit mit den jetzt noch vorhandenen Pflanzengebilden.

Die Beobachtung, dass die Vegetation in den heissen Zonen von dem Fusse der hohen Gebirge bis zu dem Gipfel, auf dieselbe Weise abändert, wie vom Aequator gegen die Pole hin, beweiset, dass das Pflanzenwachsthum und Leben im Wesentlichen von der Temperatur abhängig ist und die Erfahrung lehrt uns, dass, je minder die Temperatur, desto niederer und einförmiger erscheint die Vegetation und je höher sich diese steigert, desto grossartiger und formenreicher entwickelt sich das Pflanzenleben.

Digitized by Google

Man hat gefunden, wenn auch die Wärme in Tagen und Jahreszeiten ungleich vertheilt ist, dass der Ort durchschnittlich jedes Jahr doch die gleiche Mitteltemperatur hat und dass diese, von mehreren Jahren zusammengestellt, immer nur unbedeutend differire. Die Abnahme der Wärme von dem Aequator gegen die Pole findet mit zunehmendem Breitegrade nicht immer gleichmässig statt, denn dieses hängt von den mitbestimmenden Factoren des Klimas ab; z. B. die Mehresnähe, die Beschaffenheit der Oberfläche bewirken, dass oft Orte unter gleichem Breitegrade doch verschiedene Mitteltemperatur haben können.

Alex. v. Humboldt verband die Orte von gleicher Mitteltemperatur rings um die Erde durch Linien; man erhält für diese Temperaturen krumme Linien, welche die Breitegrade schneidend, bald nördlich und bald südlich abweichen und nannte sie Isothermen. Die Linien, welche Orte mit gleicher Sommerwärme verbinden, heissen Isotheren und die Linien, welche die Orte gleicher Wintertemperatur verbinden, Isochimenen.

Jede Pflanze hat demnach ihre Verbreitungssphäre auf der Erde, welche hauptsächlich durch ihre Nord- und Südgrenze, dann aber auch durch ihre Ost- und Westgrenze bestimmt wird, mit Ausnahme nur weniger Gewächse, die auf der ganzen Erde vorkommen und sich auch meistens mit und durch den Menschen verbreiten! Analog hiermit hat man die Oberfläche der Erde auch in botanischer Hinsicht von den Polen gegen den Aequator nach mit bestimmendem Breitegrade und Temperatur in einander allmälig übergehende Zonen (Pflanzenregionen, Pflanzengürtel) eingetheilt; da aber das Klima eines speciellen Landes durch örtliche Ursachen manchen Schwankungen unterworfen ist, so haben auch diese Pflanzenregionen nicht immer scharf begrenzt werden können; indem sie vielfach variirend dem Beobachter oft nur undeutliche Anhaltepuncte ihres wirklichen Vorhandenseins geben.

Digitized by Google

1. Polarzone unter dem 90sten bis 72sten Breitegrade, nur einige Puncte im höchsten Norden mit einem Sommer von wenigen Wochen und einer jährlichen Mitteltemperatur von circa — 15,0 ° R. Das vegetabilische Leben ist, wo oft nur die Schneealge wächst, sehr arm; indem die Hauptvegetation aus Flechten und Moosen besteht, denen sich einige niedere Hochalpengewächse und zwergartige Weidenstämmchen anschliessen.

2. Arktische Zone unter 72 ° bis 66 ° nördlicher Breite, vorzugsweise Lappland und Nord-Sibirien mit einer jährlichen Mitteltemperatur von circa + 1,4 ° R. In dieser Region gedeihet noch kein hochstämmiger Baum, mit Flechten und Moosen wachsen hier schon mehrere Alpenpflanzen, niederes Gesträuche mit zwergartigen Weiden und Birken etc.

3. Subarktische Zone unter 66 ° bis 58 ° nördlicher Breite mit einer Mitteltemperatur von + 4,0 ° R.; sie erstreckt sich von Scandinavien bis zur Nordgrenze des Weizenbaues in Russland und Asien. Dieses ist die eigentliche Region der Nadelholzbäume; indem die Niederungen von Kiefer-, Fichten- und Lärchen-Waldungen weithin eingenommen sind, zwischen denen an feuchten Stellen niederes Laubholz, Weidenarten, Birken, Erlen etc. gemischt vorkommen. Weiden und Torfmoore meist mit Binsen und Rietgräsern, dann mit beerentragendem Gesträuche Wachholder, Brombeere, Heidelbeere, Stachelbeer-Arten bewachsen, ziehen sich weite Strecken hin, indem sattgrüne Wiesen noch selten sind. Diese Region wird auch schon von einer mannigfaltigen Flor von vielen bunten Blumen geschmückt.

4. Kältere — gemässigte Zone, unter dem 58 ° bis 45 ° Breitegrade mit einer jährlichen Mitteltemperatur von circa + 5 ° bis + 10 ° R. Hauptsächlich die Länder der Nord- und Ostsee bis zum adriatischen Meere, die Schweiz, Norditalien, Ungarn etc. Diese Region zeichnet sich besonders durch hochstämmige Laubholzwaldungen, theilweise unterbrochen von Nadelholz-

Digitized by Google

wäldern aus. Weit hinziehende grüne Wiesenteppiche sind mit einer sehr reichen Blumenflor, aus fast den meisten Familien des Gewächsreiches geschmückt; Heiden und Moore sind mit Heidekraut, Ginster, Wachholder und vielem anderen Gesträuche bedeckt und mit der Waldrebe, dem Epheu etc. treten die ersten strauchartigen Schlingpflanzen auf. Mehr von der nördlichen Grenze zieht die deutsche Eiche und die schöne Buche gesellig wachsend in grossen Waldungen mit Nadelholzbeständen hin; mehr im Osten der Region tragen Linden, Ulmen, Birken mit Pappeln, Erlen etc. zur Waldbildung bei, und im Süden erscheint schon die zahme Kastanie als Waldbaum.

5. Wärmere — gemässigte Zone, unter dem 45sten bis 34sten Breitegrade mit einer Mitteltemperatur von circa + 9,7 ⁰ R. bis + 13,7 ⁰ R. In Europa sind es die Länder des Mittelmeeres, besonders die Länder des adriatischen Meeres. Die Region charakterisirt sich auffallend, dass die sommergrünen Laubholzbäume durch immergrüne (wintergrüne) Laubhölzer meistens ersetzt werden, um welche sich die Weinrebe schlingt, die im Osten dieser Zone heimisch ist. Zusammenhängende Hochwälder, gesellig wachende Baumarten, wie in voriger Zone fehlen hier ganz, indem sich meistens nur 4 bis 8′ hohe, baumartige Sträucher waldähnlich ausdehnen, Heiden und Moore sind mehr mit Moosen verschiedener Arten, und krautartigen Pflanzen, als mit Gesträuchen bewachsen.

Es finden sich hier Bestände von immergrünen Eichenarten und Lorbeerbäumen, dann erscheinen *Laurus Tinus*, Götterbäume (*Arbutus Unedo*), Granaten, Myrthen, Pistacien, Cistrosenarten, lippenblüthige, nelkenblütige und schmetterlingsblütige Pflanzen oft strauchartig. Cultivirt werden der Oelbaum, die Feige, die Orange, die Citrone, der Reis; im Freien angepflanzt sieht man die Agave und hin und wieder die Zwergpalme und die Dattelpalme und die ganze Vegetation tritt schon im

Digitized by Google

ersten Frühlinge mit fremdartigen Formen, mit Narcissen, Hyacinthen etc. auf.

6. Subtropische Zone, sie erstreckt sich vom 34sten bis zum 23sten Breitegrade, oder bis zum Wendekreise mit einer jährlichen Mitteltemperatur von circa + 13,4 ⁰ R. bis + 18,4 ⁰ R. Der Hauptcharakter dieser Zone ist die immmergrüne Vegetation der Myrthen- und Lorbeerarten, welche sich baumartig erheben; dann das erste wilde Auftreten der Palmen, besonders der Dattelpalme und das Erscheinen der Drachenbäume und vieler anderen baumartigen Liliengewächse. In Arabien und Persien sind unter andern vorzugsweise vertreten die Familie der Mimosen (Sinnpflanzen), in China: Camelien und Theesträucher, auf dem Austral-Continente: baumartige Myrthen, Casuarinen und Mimosen etc. Die eigenthümlichste Vegetation dieser Zone erzeugt das Capland auf der Südpitze von Afrika in den verschiedenartigsten Pflanzenformen aus der Familie der Ericaceen (Heidengewächse), der parasitischen Orchideen und der Proteaceen etc.

7. Tropische Zone, sie geht von den Wendekreisen unter dem 23sten bis zu dem 15ten Breitegrade, innerhalb der beiden Wendekreise und hat eine mittlere Temperatur von circa + 18,4 ⁰ R. bis + 22 R. Diese Zone zeichnet sich von der folgenden durch geringere Wärmegrade und grössere Mannigfaltigkeit der Pflanzenarten und Vegetationsformen aus. Sie charakterisirt sich sehr auffallend durch zahlreiche Palmenarten, baumartige Farne, Brodfruchtbäume, Cactusarten, verschiedenartige Feigengewächse und besonders durch die Mangle- oder Leuchterbäume-Wälder (Rhizophora-Arten) an den Küsten und auf den Alluvionen der Fluss-Delta's.

8. Heisse Zone, (Aequatorial-Zone) vom 15ten Breitegrade bis zu 0⁰; mit einer jährlichen Mitteltemperatur von circa + 21,8 ⁰ R. bis + 24,5 ⁰ R. Es ist dieses die Region der Bananen-Arten (Musa), der Palmen-, der Bambus- und Mangle-Wälder mit baumartigen Nesselgewächsen und Malvaceen etc. Der Aequatorialzone

Digitized by Google

gehören noch viele andere kleinere Pflanzenfamilien wie die Sapotaceen, Melastomeen, Sapindaceen, Büttneriaceen und parasitischen Orchideen etc. an.

Wachsthum und Leben der Pflanze.

Das Wachsthum und lebensfrische Gedeihen der Pflanze ist nach ihrem allgemeinen Charakter abhängig von der Gestalt der Oberfläche, worauf sie wächst und von den klimatischen Verhältnissen, die sie umgeben. Uebersieht man aber die verschiedenartigen Einflüsse auf das vegetabilische Leben von dem Standpuncte unserer physiologischen Kenntnisse, so nimmt man bald wahr, dass wir bis jetzt nur erst einen geringen Theil derjenigen physikalischen Kräfte erkannt haben, welche unstreitig dabei thätig sind; vorzugsweise Elektricität, Licht und Luftdruck. Die beiden ersteren wirken bekanntlich bei jedem chemischen Processe ein und der Luftdruck ist von entschiedener Bedeutung in allen Vorgängen zwischen Gasarten und Dünsten; da nun das Pflanzenwachsthum und Leben von der Keimung des Samens in seinen verschiedenen Vegetations-Stadien in einem fortwährenden Kreislaufe von chemischen Verbindungen und Trennungen, in Aufnahme und Ausscheidungen von Gasen und Dünsten besteht, so muss dasselbe folgerichtig von obigen Einflüssen sehr afficirt werden; aber über das Wie und in welcher Ausdehnung diese Agentien auf das Leben der Pflanzen einwirken, wie über die, uns noch bis jetzt nicht erklärlichen Verhältnisse in Verbreitung und Vertheilung der Pflanzen, werden wir vielleicht später, wenn die Wissenschaft tiefergehende Erfahrungen in Erkenntniss dieser Naturkräfte gemacht haben wird, eine weitere Erklärung finden können.

Die Nahrung der Pflanze besteht theils aus Wasser und der darin gelösten Bestandtheile, theils aus den Dünsten und Gasarten der atmosphärischen Umgebung, demnach ist das erklärliche Leben der Pflanze im Wesentlichen Bildung des organischen Stoffes aus unorganischen

Digitized by Google

Verbindungen, indem dieselbe durch ihre Wurzel die Stoffe, welche sie zu ihrem Wachsthume braucht, aus dem Boden zieht und dieselben in dem sie umgebenden atmosphärischen Dunstkreise findet und nachdem die Zersetzung (Stoffwechsel) der aufgenommenen Stoffe statt gefunden hat, das, was sie nicht zum Wachsthume nothwendig in umgesetzter Form durch die dazu geeigneten Organe wieder abgiebt. Die Pflanze wird dadurch im weiteren Sinne auch abhängig von der geognostischen Beschaffenheit des Bodens, von einer gewissen Temperatur und von Wasser, ohne welches überhaupt keine Vegetation denkbar ist. So wachsen z. B. die Alpenpflanzen unter physikalischen Eigenthümlichkeiten, die in den Niederungen nicht vorhanden sind, nämlich unter vermindertem Luftdrucke, bedingt durch eine gewisse Höhe über dem Meere und geringere Regenmenge, weil die schweren Regenwolken sich in den dünneren Luftschichten nicht halten können und immer tiefer herabsinken müssen. Durch den verminderten Luftdruck ist auf den Hochalpen mehr Trockenheit herrschend; es entsteht dadurch eine bedeutendere Verdunstung der Pflanzengewebe, wodurch eine vermehrte Verdichtung der Säfte und macht so die Pflanzen gegen das Sonnenlicht und Wärme empfänglicher und wirkt in dessen Folgen so eigenthümlich auf das Wachsthum der Alpenflanzen ein, dass sie in Gestalt und Form meistens sehr verändert erscheinen von den Pflanzen der Niederungen und des Flachlandes.

Die Alpengewächse sind nämlich zum grösseren Theile niedere oder niedergestreckte, fast durchgehends mit unterirdischem Stengel perennirende Pflanzen mit verhältnissmässig grösseren Blumen, welche sich meistens durch intensivere Farben auszeichnen, sie überziehen meist polsterartig ganze Felsenstrecken wie z. B. die *Saxifraga-*, *Silene*-Arten, *Moehringia*, *Cherleria*, *Azalea etc.* oder kriechen oft an dem Gesteine hin.

Durch diese eigenthümlichen klimatischen Verhält-

Digitized by Google

nisse der Alpen und die veränderten Einflüsse, welche dort auf die Vegetation influiren, erscheint es auch naturgemäss, dass Pflanzen, welche unter ganz entgegengesetzten Verhältnissen gewachsen sind, sich nicht dauernd in niederen Gegenden wohlbefinden können, obschon auch Pflanzen der Alpen, welche zufällig mit Flüssen in die Thäler herabkommen unter ihnen günstigen Localverhältnissen vegetiren oder durch Kunst erhalten werden, aber auch oft an dem ungewohnten Standorte nach und nach ihre Alpennatur abstreifen.

Feuchtigkeit und Wärme, die wesentlichsten Vegetations-Bedingungen sind aber nicht in gleichem Maasse auf der Oberfläche der Erde verbreitet, indem mit Abnahme oder Zunahme der Breitegrade die Temperatur gesteigert oder vermindert wird, welches in einem Continentalklima, mit Ausschluss der Alpen, weniger hervortritt, als in einem Seeklima. In Gegenden mit abweichendem Breitegrade, welche mehr nach Süden oder mehr nach Norden rücken, müssen demnach auch andere Vegetationsverhältnisse statt finden, verschiedenartigere Pflanzen auftreten, weil wohl fast jede Pflanze ein anderes Maass an Wärme von bestimmter Stärke und Dauer erfordert, um entstehen und leben zu können; aber die jährliche Mitteltemperatur ist dazu nicht allein maassgebend, sondern vorzugsweise die Extreme der Wärme der einzelnen Monate und Jahreszeiten. Jede Pflanze hat auch deswegen auf der Erde eine bestimmte Grenze, wo sie ursprünglich wild wächst und diese bestimmt den Bezirk ihrer geographischen Verbreitung mit Ausnahme derjenigen Pflanzen, welche fast überall wachsen, wie *Alsine media, Senecio vulgaris* etc. und in allen Klimaten zu finden sind.

Das Erscheinen von Pflanzenarten ist nicht ausschliesslich von klimatischen Beziehungen abhängig, sondern auch von der Beschaffenheit der Oberfläche und von manchen besondern Oertlichkeitsverhältnissen, welche unstreitig mehr oder minder Einfluss darauf haben;

Digitized by Google

weshalb oft ganze Pflanzengruppen fast ausschliesslich auf gewisse Landstrecken beschränkt sind und in anderen Landstrichen mit gleichen klimatischen Verhältnissen diese Pflanzen nicht vorkommen. Wir sehen auch oft Pflanzen im Bereiche ihres Verbreitungsbezirkes unter allen Umständen häufig auftreten, wie besonders die Gräser, während andere wieder auf beschränktem oft sehr beschränktem Raume wachsen und dieses hängt auch von der Individualität der Pflanze ab, ob sie nur vereinzelt oder in Masse vorkommen.

Wanderung und Verbreitung der Pflanzen.

Die Pflanzen sind belebte Wesen ohne wirkliche Empfindung und freie, selbstständige Bewegung, denn jede Pflanze ist an den Boden gebunden, worin sie ihre Wurzel schlägt und schon in den ältesten Sprachen, wie der Sanskritsprache wird der Baum „*Aga*“ im Gegensatze zu den Fortbewegungen der Thiere der „Ungehende“ genannt. Fassen wir aber die Pflanze und ihr Leben im Ganzen nach Gattungen und Arten auf, so findet man, dass die Pflanzennatur auch noch eine andere Seite hat, nämlich das Streben nach Fortbewegung und Ortsveränderung.

Das Gesetz der Pflanzenwanderung ist in der Natur derselben begründet und durch die pflanzengeographischen Forschungen auch auf das Bestimmteste nachgewiesen; nur muss man die, von der Natur bedingte (abhängige) Wanderung von der unbedingten (zufälligen) unterscheiden. Alle Pflanzen, welche an ihrem Entstehungsorte keimfähigen Samen hervorbringen, sind meistens schon von der Natur angewiesen, den reifen Samen in ihre nächsten Umgebungen auszustreuen, hierdurch wird sich der Keimling von der Stammpflanze entfernen und die später folgenden Sprösslinge können mit der Zeit dem Raume nach eine weite Strecke von der ursprünglichen Pflanze entfernt werden. Eine andere Art der Ortsveränderung, nicht so auffallend wie bei dem Ausstreuen

Digitized by Google

des Samens, hat die Natur bei den Pflanzen, wo meistens keine Selbstvermehrung durch die Samen statt findet, z. B. bei den Zwiebeln- und Knollengewächsen, durch die Zwiebel- und Knollenbildung gesorgt; bekanntlich tragen diese Pflanzenarten zwei Zwiebel- oder Wurzelknollen, von welchen jedes Jahr die eine Zwiebel oder der eine Knollen abstirbt und es ist nun naturgemäss, dass es von der Lage des keimfähigen Knollen abhängig bleibt, wo im folgenden Jahre die neue Pflanze ihren Aufgehepunct hat. Durch diese sich jährlich erneuernde Zwiebel- und Knollenbildung muss mit der Zeit die Pflanze immer mehr von dem früheren Standorte der Urpflanze entfernt werden, was man leicht bei unseren Culturpflanzen in den Gärten z. B. *Crocus, Tulipa, Scilla, Galanthus* etc. beobachten kann.

Da aber dieses Fortschreiten der Pflanzen immer nur noch langsam erfolgt, so bietet die Natur, ohne dass der Mensch dabei thätig wäre, noch mancherlei Mittel zu grossartigeren und rascheren Verbreitungsarten; in der Bewegung der Luft, welche der immerwährende Träger der dazu geeigneten Samen, besonders Compositen, Valerianeen etc. ist, wodurch diesen Gewächsen ein unbegrenztes Gebiet offen steht. Dann die Strömungen und Bewegungen des Wassers in Bächen, Flüssen und Meeren bringen nicht allein Samen und Früchte, sondern auch oft ganze Pflanzen von ihrem Entstehungsorte nach ganz fremden Gegenden.

Dem aufmerksamen Beobachter wird es nicht entgehen, wenn er an dem Ufer eines Flusses hinwandert, dass er oft eine und dieselbe oder auch wohl einige Pflanzen, wenn auch zuletzt nur sporadisch von der Quelle bis zur Mündung verfolgen kann. Alpen und Gebirgswasser bringen die Pflanzen der Höhen oft weit in die Niederungen und tief in das Flachland herab, und die Strömungen der Meere vermitteln das Erscheinen mancher Gewächse von Insel zu Insel und von Continent zu Continent.

Digitized by Google

In noch grösserem Maassstabe wird die Pflanzenverbreitung durch das Thierleben befördert, besonders Vögel und Säugethiere verschleppen auf die verschiedenartigste Weise Samen, theils instinctmässig als Nahrungsmittel, theils zufällig Samen in ihrem Gefieder oder hackige Früchte und Samen in ihrer Wolle und tragen dadurch einzelne Pflanzen in die entlegendsten Gegenden.

Wenn solche verschiedene Verbreitungsarten der Gewächse in vielen Jahren eine merkliche Umgestaltung in dem Vegetationscharakter einer Gegend hervorbringen können; so wird im Allgemeinen doch der ursprüngliche Vegetationstypus immer noch ein bleibender sein — denn die fremden Eindringlinge, welche meistens nur sporadisch auftreten, wohl zuweilen auch massenhaft erscheinen können, werden doch nur so lange ihr Dasein fristen, als die Lebensbedingungen für sie ausreichen; denn bei ungünstigen Verhältnissen, seien es Bodenveränderungen, Meereshöhe, Temperaturwechsel oder verminderte Feuchtigkeit, welche störend in das Wachsthum der eingewanderten Pflanzen eingreifen, werden diese entweder nach und nach, oder auch ebenso plötzlich wie sie oft erscheinen, wieder verschwinden. Der Hauptfactor der Pflanzenverbreitung (besonders jähriger Pflanzen) wird immer der Mensch bleiben; da er durch seine Culturen und Culturversuche wohl den bedeutendsten Einfluss auf den Vegetationscharakter einer Gegend ausüben wird und die Pflanzen, welche bekanntlich den Menschen und seinen Ansiedelungen folgen, werden von ihm in die entferntesten Welttheile getragen.

Wenn nun die Aus- und Einwanderungen der Gewächse aus den frühesten Zeiten in so bedeutender und umgestaltender Weise, seit den ersten Culturversuchen des Menschengeschlechtes statt gefunden haben, was wir doch annehmen müssen, so ist es begreiflich, dass die frühere Vegetation einen veränderten Charakter angenommen hat, viele früher vorhandene Pflanzenarten verschwunden sind, ohne dass wir dieselben gekannt haben,

Digitized by Google

wodurch es auch unmöglich wird, die ursprüngliche Flor eines Landes nach den jetzigen uns anschaulichen Vegetationsverhältnissen auch nur annähernd zu bestimmen und können uns deswegen nur darauf beschränken, die in einem zusammenhängenden Florengebiet, nach ihren gewöhnlichen Wohnorten, allgemein verbreiteten oder auch zerstreut durch die ganze Gegend vorkommenden Pflanzenarten (besonders ausdauernde), als die schon früher heimische Vegetation anzusehen, ohne Rüksicht darauf, ob diese eingewandert sind oder nicht, wenn ihre Einwanderung nicht so bestimmt ermittelt ist, wie die von *Oenothera biennis, Erigeron canadense* und vieler Aster-Arten etc.

Am auffallendsten treten diese fremden Einwanderungen in den näheren Umgebungen grösserer Städte hervor, wo diese Eindringlinge zuweilen die ursprüngliche Physiognomie der Flora verwischen können; indem fremde Pflanzen durch Einschleppung von Culturen oder aus Gärten etc. die Gegend bevölkern und dadurch oft viele früher einheimischen Pflanzen verdrängen.

Ein überraschendes Beispiel von Einschleppungen fremder Pflanzen hat in neuerer Zeit Dr. A. Godron, Rector der Akademie zu Montpellier, durch die Veröffentlichung seiner *Florula Juvenalis in campestribus Portus Juvenalis prope Montpellium* etc. 1853 geliefert. In dem Letzflusse bei Montpellier wird bekanntlich die aus den entlegendsten Ländern dort eingeführte Schafwolle gewaschen und an dem Ufer dieses Flusses getrocknet; wodurch wohl schon seit vielen Jahren fremde Samen jener Länder in der Schafwolle verschleppt und auf dem Brachfelde, welches dem Botaniker als Port Juvenal bekannt ist, abgesetzt dort gedeihlich vegetiren und sich fortpflanzen.

An dem Port Juvenal hat nun Dr. Godron an 380 fremde Einwanderer nachgewiesen und unter diesen 54 neue Pflanzen entdeckt, von welchen das Vaterland noch nicht ermittelt war. Beiträge zu diesen einge-

Digitized by Google

schleppten Pflanzen lieferten vorzugsweise die Inseln des Mittelmeeres, Italien, Sicilien, Spanien, Syrien, Aegypten, Kaukasus, Kleinasien, Algerien, Marokko etc. Diese Zusammenstellung hat ein wesentliches Interesse für die geographische Botanik, und giebt uns einen Beweis für die Accomodationsfähigkeit gewisser Pflanzen entfernter Himmelsstriche mit ganz verschiedenen klimatischen Verhältnissen.

Das Nichtvorhandensein einer Pflanze in einer bestimmten Gegend ist demnach noch kein vollgültiger Beweis, dass sie dort nicht wachsen und vegetiren könne, und selbst der Norden hat in dieser Hinsicht keine scharfbegrenzte Linien. Die Hauptsache des Vorkommens einer Pflanze, welche in einer Gegend nicht einheimisch ist, wird wohl immer davon abhängen, ob die Verhältnisse von der Art sind, dass die Pflanze dorthin gelangen konnte; ob das Klima dafür geeignet, hauptsächlich nicht zu kalt ist; ob die orographisch-geognostischen Bodenbeschaffenheiten, wie die physikalischen Einwirkungen für die Pflanze in richtigem Zusammenhange stehen und ob das geeignete Maass von Feuchtigkeit und Beleuchtung zum Wachsthume vorhanden ist.

Digitized by Google

III. Monatsbericht.

Chemische Analyse der Heilquelle und der Amazonenquelle des Kaiserbades zu Ofen in Ungarn.

Prof. Dr. J. Pohl hat im Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien, Bd. 38. S. 497—542, Folgendes darüber veröffentlicht.

Die sämmtlichen Quellen des Kaiserbades entspringen am Fusse des als Ausläufer des Gaisberges anzusehenden Josephsberges, dessen Gipfel 244,58 Meter über dem Meeresniveau und 148,15 Meter über dem alten Ofener Donau-Pegel (Seehöhe 96,431 Meter) liegt. Ebendaselbst befindet sich auch das Kaiserbad.

I. Die Heilquelle. Das Wasser dieser Quelle erscheint sowohl im Bassin, als in einem weiten Glasgefässe vollkommen klar und farblos; es ist scheinbar in beständigem Kochen begriffen, das aber bloss von dem ungleichförmigen und stossweisen Wasserzuflusse herrührt. Von der Oberfläche des Wassers entweichen zahlreiche ziemlich grosse Glasblasen, welche aus einem Gemenge von Kohlensäure mit sehr wenig Stickstoff und etwas Schwefelwasserstoff bestehen. Das Wasser riecht entschieden nach Schwefelwasserstoff, dessen Geruch auch in der ganzen Halle verbreitet ist, an deren Boden sich das Quellenbassin befindet, und beim Schütteln in halbgefüllten Flaschen tritt geringe Gasentwickelung ein. 20 Minuten lang in einem Glaskolben von 850 C.C. Inhalt, der mit einem Quetschhahn verschlossen war, gekocht, verschwindet der Schwefelwasserstoffgeruch des Wassers gänzlich. Das Wasser reagirt alkalisch und besitzt einen etwas hepatischen, faden, erdigen Geschmack. Die Temperatur der Quelle betrug am 29. August 1856 bei 23°,93 Lufttemperatur im Schatten, im Mittel aus vier Ablesungen 59°,87 für Wasser vom Boden des Bassins, hingegen nur 59°,35 an der Wasseroberfläche. Offenbar ist die erstere Temperatur die richtigere. Diese Temperaturbestimmungen geschahen in der Weise, dass das Quecksilberthermometer, dessen Gefäss ein hohler Metallcylinder als Wasserreservoir umgab, auf den Boden des Bassins zunächst der Stelle, an welcher die Hauptquelle emporbrodeln soll, gebracht, dort 5 Minuten belassen, dann

Digitized by Google

möglichst rasch emporgezogen und an der Wasseroberfläche abgelesen wurde.

Nach eben so sorgfältigen Beobachtungen, die Pohl am 22. September 1859 vornahm, war die Temperatur der Atmosphäre 10°, die der Quelle hingegen am Boden 57°,83. Da frühere, ja selbst spätere Temperaturbeobachtungen, als diese, nicht mit vollkommen berichtigten Thermometern und mit theilweiser Ausserachtlassung der eben erwähnten Vorsichten angestellt sind, so lässt sich leider bis jetzt kein sicheres Urtheil über die etwaige Unveränderlichkeit der Quellentemperatur im Laufe von Jahren abgeben. Eine Abhängigkeit der Quellentemperatur von der Atmosphäre deuten aber Pohl's Beobachtungen auf das Bestimmteste an, und die folgenden Daten Schmidl's mögen zur weiteren Erhärtung dieser Thatsachen dienen.

Schmidl fand nämlich die Temperatur der Heilquelle:

1857, November.....zu 56°,88
1858, 22. März, nach Ablassen des Fischteiches, zu 58°,12
1858, 6. April.....zu 57°,75

Am Boden des Quellenbassins bildet sich ein geringer etwas schmutzig-weisser, grobkörniger Absatz, dessen Zusammensetzung später angeführt wird.

Nach wenig Tagen Aufbewahrung in wohlverstopften Flaschen verschwindet der Schwefelwasserstoffgeruch vollständig und das Wasser wird geruchlos. Das spec. Gewicht dieses Wassers (bei 15°) wurde gefunden zu 1,001202 und 1,001185.

Zur Analyse, die hiernach folgt, wurde das Wasser am 29. August 1856 der Quelle entnommen. Die Analyse gab:

1. Die kohlensauren Salze als einfach-kohlensaure Verbindungen berechnet. — *a*) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Gewth.	Im Pfunde zu 7680 Gran
Schwefelsaures Natron.....	0,27344 Theile	2.10002 Gran
Chlornatrium.....	0,25972 „	1,99465 „
Kohlensaures Natron.....	0,13528 „	1,03895 „
„ Lithion.....	0,01384 „	0,10629 „
Kohlensaurer Kalk.....	0,28854 „	2,21598 „
Kohlensaure Talkerde.....	0,03360 „	0,25805 „
Phosphorsaure Thonerde.....	0,00131 „	0,01006 „
Kieselsaure Thonerde.....	0,00340 „	0,02611 „
Kieselsäure.....	0,03155 „	0,24230 „
Organische Substanzen.....	0,00402 „	0,03087 „
Summe der festen Bestandtheile	1,04470 Theile	8,02328 Gran.

Digitized by Google

	In 1000 Gewth.	Im Pfunde zu 7680 Gran
Kohlensäure, welche mit den kohlensauren Salzen zu Bicarbonaten verbunden ist	0,20893 Theile	1,60485 Gran
Wirklich freie Kohlensäure	0,06156 „	0,47270 „
Schwefelwasserstoff	0,00023 „	0,00177 „
Stickstoff	0,00019 „	0,00146 „
Summe aller wägbaren Bestandtheile	1,33561 Theile	10,10406 Gran.

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelnatrium	deutliche Spur
Unterschwefligsaures Natron	Spur
Schwefelsaures Kali	deutliche Spur
Borsaures Natron	deutliche Spur
Kohlensaurer Baryt	Spur
Kohlensaures Manganoxydul	Spur
„ Eisenoxydul	deutliche Spur.

2) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet, und zwar in wasserfreiem Zustande. — *a*) In wägbarer Menge vorhandene Substanzen:

	In 1000 Gewth.	Im Pfunde zu 7680 Gran
Schwefelsaures Natron	0,27344 Theile	2,10002 Gran
Chlornatrium	0,25972 „	1,99465 „
Zweifach-kohlensaures Natron	0,19156 „	1,47118 „
„ „ Lithion	0,02208 „	0,16957 „
Zweifach-kohlensaurer Kalk	0,41550 „	3,19104 „
Zweifach-kohlensaure Talkerde	0,05120 „	0,39322 „
Phosphorsaure Thonerde	0,00131 „	0,01006 „
Kieselsaure Thonerde	0,00340 „	0,02611 „
Kieselsäure	0,03155 „	0,24230 „
Organische Substanzen	0,00402 „	0,03087 „
Summe der nicht-flüchtigen Bestandtheile	1,25358 Theile	9,62902 Gran.
Wirklich freie Kohlensäure	0,06156 „	0,47370 „
Schwefelwasserstoff	0,00023 „	0,00177 „
Stickstoff	0,00019 „	0,00146 „
Summe aller wägbaren Bestandtheile	1,31561 Theile	10,10506 Gran.

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Die in 1. *b*) angeführten Verbindungen.

Auf Volumina berechnet, beträgt die Menge der im Wasser enthaltenen Gase für den Normal-Barometerstand von 760 Millimeter:

Die wirklich freie Kohlensäure:

	Bei der Quellentemperatur 59,87°	Bei 0°
In 1000 Grm. Wasser	38,122 C.C.	31,262 C.C.
1 Pfund = 7680 Gran	2,031 C.Z.	1,710 C.Z.

Digitized by Google

Die sogenannte freie Kohlensäure:

	Bei der Quellentemperatur 59,87°	Bei 0°
In 1000 Grm. Wasser.....	167,905 C.C.	137,725 C.C.
1 Pfund = 7680 Gran.....	9,185 C.Z.	7,536 C.Z.

Der Schwefelwasserstoff:

In 1000 Grm. Wasser.....	0,182 C.C.	0,150 C.C.
1 Pfund = 7680 Gran.....	0,010 C.Z.	0,008 C.Z.

Der Stickstoff:

In 1000 Grm. Wasser	0,185 C.C.	0,151 C.C.
1 Pfund = 7680 Gran	0,009 C.Z.	0,008 C.Z.

II. Die Amazonenquelle. Das Wasser dieser durch den Zusammenfluss der sogenannten Gang- und Bogenquelle entspringenden Quelle zeigt sich sowohl fliessend als in einem grossen Glasgefässe vollkommen klar und farblos, nach einstündigem Stehen erscheinen an den Glaswänden Gasblasen. Es riecht äusserst unbedeutend nach Schwefelwasserstoff, und dieser Geruch tritt noch am deutlichsten hervor, wenn man das Wasser in einer verschlossenen Flasche einige Male stark schüttelt. Nach längerem Schütteln in einer halbgefüllten Flasche verschwindet jedoch der Schwefelwasserstoffgeruch gänzlich.

Das Wasser der Amazonenquelle reagirt sehr schwach alkalisch und besitzt einen faden, kaum merklich hepatischen Geschmack. Die in gleicher Weise wie von der Heilquelle am 29. August 1856 bestimmte Temperatur der Quelle betrug im Mittel aus fünf fast übereinstimmenden Versuchen 28°,20 bei 24°,14 Lufttemperatur. Am 22. September 1859 fand Pohl hingegen dieselbe bei 16° Lufttemperatur = 30°,60.

Alle früher schon bei dieser Quelle angestellten Temperaturbeobachtungen sprechen dafür, dass die Temperatur dieser Quelle von der Jahreszeit sehr abhängig ist. Das spec. Gewicht fand Pohl für Wasser von 20° = 1,000798 und 1,000800. Das zur Analyse bestimmte Wasser war am 29. August 1856 gesammelt. Zufolge der Analyse enthält die Amazonenquelle:

1. Die kohlensauren Salze als einfach-kohlensaure Verbindungen berechnet. — *a*) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Digitized by Google

	In 1000 Gewth. Wasser	Im Pfunde zu 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,00884 Theile	0,06789 Gran
Schwefelsaures Natron	0,12558 „	0,96445 „
„ Lithion	0,02566 „	0,19707 „
Chlorammonium	0,00143 „	0,01098 „
Chlorlithium	0,03844 „	0,29522 „
Chlormagnium	0,02204 „	0,16927 „
Phosphorsaure Thonerde	0,00202 „	0,01551 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00037 „	0,00284 „
Kohlensaure Talkerde	0,11401 „	0,87560 „
Kohlensaurer Kalk	0,24893 „	1,91178 „
Kieselsäure	0,01608 „	0,12349 „
Organische Substanzen	0,06238 „	0,47908 „
Summe der festen Bestandtheile	0,66578 Theile	5,11318 Gran
Kohlensäure mit den kohlensauren Salzen zu Bicarbonaten verbunden	0,16939 „	1,30092 „
Wirklich freie Kohlensäure	0,17718 „	1,36134 „
Stickstoff	0,01439 „	0,11051 „
Summe aller wägbaren Bestandtheile	1,02674 Theile	7,88595 Gran

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Borsaures Natron	deutliche Spur
Salpetersaures Kali	Spur
Kohlensaures Manganoxydul	deutliche Spur
Kohlensaurer Baryt	deutliche Spur
Schwefelwasserstoff	Spur.

2. Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet und zwar im wasserfreien Zustande. — *a*) In wägbarer Menge vorhandene Substanzen:

	In 1000 Gewth. Wasser	Im Pfunde zu 7680 Gran
Schwefelsaures Kali	0,00884 Theile	0,06789 Gran
„ Natron	0,12558 „	0,96445 „
„ Lithion	0,02566 „	0,19707 „
Chlorammonium	0,00143 „	0,01098 „
Chlorlithium	0,03844 „	0,29522 „
Chlormagnium	0,02204 „	0,16927 „
Phosphorsaure Thonerde	0,00202 „	0,05151 „
Zweifach-kohlensaures Eisenoxydul	0,00051 „	0,00392 „
Zweifach-kohlensaure Talkerde	0,17373 „	1,33425 „
Zweifach-kohlensaurer Kalk	0,35846 „	2,75297 „
Kieselsäure	0,01608 „	0,12349 „
Organische Substanzen	0,06238 „	0,47908 „
Summe der gelösten festen Bestandtheile	0,83517 Theile	6,41410 Gran
Freie Kohlensäure	0,17718 „	1,31634 „
Stickstoff	0,01439 „	0,11051 „
Summe aller wägbaren Bestandtheile	1,02674 Theile	7,88595 Gran.

Digitized by Google

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Dieselben wie in 1. *b*)

Auf Volumina berechnet beträgt die Menge der im Wasser enthaltenen Gase für den Normalbarometerstand von 760 Millimeter:

Die wirklich freie Kohlensäure:

	Bei der Quellentemperatur 28°,2.	Bei 0°
In 1000 Grm. Wasser.....	99,772 C.C.	90,381 C.C.
1 Pfund = 7680 Gran.....	5,458 C.Z.	4,944 C.Z.

Die sogenannte freie Kohlensäure:

In 1000 Grm. Wasser.....	193,964 C.C.	175,794 C.C.
1 Pfund = 7680 Gran.....	10,611 C.Z.	9,617 C.Z.

Der Stickstoff:

In 1000 Grm. Wasser.....	12,651 C.C.	11,469 C.C.
1 Pfund = 7680 Gran.....	0,693 C.Z.	0,626 C.Z.

(*Sitzungsber. der Akad. der Wiss. zu Wien. Math.-naturwiss. Classe. Bd. 38. S. 497—542.*) *B.*

Was Chemikern begegnen kann.

Steward, Professor in Edinburgh, liess bei einem Experimente ein Gefäss mit Salpetersäure fallen, welches zerbrach und die Säure über den Boden ergoss. Steward und der herbeigerufene Famulus suchten etwas derselben wiederzugewinnen und waren dabei den Dämpfen ausgesetzt, welche den Raum erfüllten, ohne dabei ein ernstes Unwohlsein zu verspüren. Nach 1 bis 2 Stunden empfand Steward Hemmungen in der Respiration und starb nach 10 Stunden trotz ärztlicher Hülfe. Der Famulus starb am folgenden Tage. (*Journ. de Pharm. d'Anvers. Juin 1863.*) *Dr. Reich.*

Verfahren zur Bereitung des wässerigen Ammoniaks.

Von R. Fresenius.

Die Zeitschrift für analytische Chemie bringt S. 186 des Jahrgangs 1862 einen Aufsatz, auf den ich im Wesentlichen verweise, weil eine Abkürzung nicht wünschenswerth. Dagegen erlaube ich mir das Interesse durch einige Daten aus demselben rege zu machen.

Digitized by Google

Fresenius beschickt seinen Apparat mit 13 Pfund krystallisirtem Salmiak, 7 Pfund rohem schwefelsauren Ammoniak, beides in Stücken von höchstens Linsengrösse gemischt, und mit 20 Pfd. Kalk, der mit 8 Pfd. Wasser zu pulverförmigem Hydrat gelöscht ist, trägt diese Gegenstände in abwechselnden Schichten ein, mischt das Ganze trocken gut und übergiesst es dann mit 16 Pfd. Wasser, wo dann nach abermaliger Mischung der Apparat verschlossen wird. Die gleichzeitige Verwendung des Salmiaks und schwefelsauren Ammoniaks erzeugt nun den Vortheil, dass der Rückstand sich ohne alle Schwierigkeiten herausnehmen lässt, indem der neben dem basischen Chlorcalcium entstehende schwefelsaure Kalk das starke Zusammenbacken des ersteren verhindert und die Masse locker erhält, während andererseits eine so grosse Menge Wasser vermieden wird, wie sie bei schwefelsaurem Ammoniak allein nöthig ist. Die Gleichmässigkeit der Operation soll nichts zu wünschen übrig lassen. Das Feuer braucht in den ersten Stunden nicht stark zu sein, in 5 — 6 Stunden ist der grösste Theil des Ammoniaks übergegangen und das dann noch übergehende Ammoniak ist in Folge der bedeutenderen Erhitzung so stark mit Wasserdampf gemischt, dass dadurch alles Ammoniak nach seiner Verdichtung im Kühlrohr absorbirt wird. Es entweichen dann keine Gasblasen mehr, es entstehen dann wegen des mehr trocken werdenden Inhalts weissliche Nebel in dem Mischgefässe und man wechselt nun rasch die Vorlage und ersetzt sie durch eine kleinere, wenig Wasser enthaltende.

Den Schluss des Aufsatzes macht die Mittheilung eines Versuches, bei welchem der Ammoniakgehalt der in den Apparat gebrachten Materialien und der daraus gewonnenen Producte durch Analyse genau bestimmt ist, wobei sich ein Verlust von nur 5 Proc. des ganzen vorhandenen Ammoniaks herausstellt.

A. Genommen.	Ammoniak in Grm.
1. 13 Pfd. Salmiak enth. 31,6 Proc. Ammoniak...	2054
2. 7 „ schwefelsaures Ammoniak enth. 19,4 Procent Ammoniak..	670
3. Trübes Ammoniak und Waschwasser von einer früheren Destillation 24 Pfd. von 5,17 Proc....	620
	3344.

Digitized by Google

B. Erhalten.	Ammoniak in Grm.
1. Im reinen Ammoniak (25300 Gramm von 11,1 Proc.)	2808
2. Im letzten trüben Destillate (2717 Grm. von 5,96 Proc.)	162
3. Im Waschwasser (108035 Grm. von 1,56 Proc.)	169
4. Im Rückstande vom Entwickelungsgefässe (34 Pfund von 0,25 Proc.)	43
Verlust beim Mischen und bei der Absorption	162
	3344.

(*Polyt. Centrbl. 1862. No. 18. S. 1225.*) *Bkb.*

Zersetzung des Salmiaks beim Erhitzen, nach Pebal.

Ein überraschendes Beispiel der Zersetzbarkeit bietet der Salmiak dar, indem derselbe im dampfförmigen Zustande nicht aus der Verbindung von Salzsäure und Ammoniak besteht, sondern die beiden Gase als getrennt im Dampfe des Salmiaks anzunehmen sind.

Den Beweis für diese Annahme giebt Pebal durch die Benutzung der verschiedenen Diffusionsvermögen von Salzsäure und Ammoniak gegen Wasserstoff. Die Ausführung des Versuches geschah auf folgende Art. In ein etwa $^1/_2$ Zoll weites, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr wurde ein Asbestpfropf lose eingesetzt und auf denselben etwas Salmiak gebracht. Dies Rohr wurde luftdicht durch einen Kork in ein etwa $1^1/_2$ Zoll weites, am oberen Ende abgeschmolzenes Glasrohr geführt, nun in den unter dem Asbestpfropf befindlichen Raum sowohl, als in das weitere Rohr Wasserstoffgas geleitet und der Apparat in verticaler Stellung vermittelst eines Kohlenfeuers so stark erhitzt, dass der Salmiak verdampfte. Alsbald trat aus dem Raume, in dem sich die Salmiakdämpfe befanden, durch den Asbestpfropf Ammoniak zu dem Wasserstoff und bläute ein in dem Gase aufgehängtes Lackmuspapier, während die Salzsäure, in den Salmiakdämpfen verbreitet, die saure Reaction schnell zeigte, und demnach beim Verdampfen des Salmiaks eine Zersetzung in Säure und Base statt gefunden hatte. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123. S. 199.*) *Bkb.*

Digitized by Google

Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak.

Das in der Luft fortwährend vorkommende salpetrigsaure Ammoniak rührt nicht bloss von dem bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien sich bildenden Ammoniak und der unter elektrischem Einfluss aus atmosphärischem Stick- und Sauerstoff entstehenden salpetrigen Säure her, sondern dieses Salz wird auch erzeugt, wie C. F. Schönbein experimentell nachweist, wenn Wasser mit dem Stickstoff der atmospärischen Luft unter Einfluss von Wärme zusammenkommt. Nach dieser Beobachtung von Schönbein versteht es sich von selbst, dass bei jeder Verbrennung der Körper an der Luft das Ammoniaknitrat gebildet wird, weil bei derselben alle dazu erforderlichen Bedingungen, als Vorhandensein von Wasser, atmosphärischer Luft und Wärme, erfüllt sind. So liess sich salpetrigsaures Ammoniak nachweisen bei der Verbrennung der Fette, des Leuchtgases, des Holzes u. s. w. Kann der Brennstoff sich mit dem Sauerstoff der Luft zu einer kräftigen Säure verbinden, so wird diese an das Ammoniak des Nitrits treten und die salpetrige Säure austreiben. Dieser Fall findet z. B. bei der Verbrennung von Phosphor, Schwefel und Arsen statt; man erhält hier statt der salpetrigen Säure Phosphorsäure, schweflige Säure und arsenige Säure an Ammoniak gebunden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIV. 1—13.*)

G.

Vorkommen von Salpetersäure im Braunstein.

Von H. Deville und H. Debray.

Die complicirte Zusammensetzung des aus dem Braunstein durch Glühen erhaltenen Gases und die darüber zu verschiedenen Zeiten aufgestellten Hypothesen gaben den Verfassern Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen. Dabei stellte sich als Bestandtheil sämmtlicher untersuchter Braunsteinsorten Wasser (60 Kilogr. von Giessen gaben 5 Kilogr. Wasser) von merklich saurer Reaction heraus. Aus diesem Wasser erhielten sie durch Sättigen mit reinem Kali 15 Grm. salpetersaures Kali und ungefähr 5 Grm. Chlorkalium und liess bei Abwesenheit von salpetrigsaurem Alkali in den krystallisirten Salzen vermuthen, dass Chlor und Untersalpetersäure die gasförmigen sich condensirenden Producte seien.

Es scheint daher ziemlich wahrscheinlich, dass der

Digitized by Google

Braunstein wenn nicht Salpetersäure, doch Ammoniak enthält, welcher in Berührung mit Sauerstoff und Braunstein eine ähnliche totale Verbrennung erleiden würde, wie bei dem bekannten Kuhlmann'schen Versuche statt findet. Beim Waschen von 250 Grm. Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure fanden die Verf. nur 4 Milligr. Ammoniak, welches leicht aus den verwandten 2 Litern destillirtem Wasser herrühren konnte.

500 Grm. Braunstein von Giessen mit 1—2 Liter Wasser und 10 Grm. kohlensaurem Kali gekocht, die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach gesäuert, giebt zur Trockne verdampft einen Rückstand, der an siedenden Alkohol von 90° Salpeter abgiebt, welcher beim Erkalten krystallisirt.

500 Grm. desselben Braunsteins mit reinem Wasser gewaschen, gaben im verdampften Filtrat einen Rückstand von

	Milligrm.
Schwefelsaurem Kali.....	103
Chlorcalcium.....	205
Chlormagnesium.....	84
Chlornatrium.....	174
Salpetersaurem Natron....	353
„ Kali.....	629
	1548.

Jedes Kilogramm dieses Braunsteins giebt also an Wasser 3,096 Grm. lösliche neutrale Salze ab. (Da der Braunstein ausserordentlich dicht und schwer auszuwaschen ist, so giebt die Analyse der Verf. den Gehalt desselben an Salpetersäure nicht genau an. Aus der Menge des Stickstoffs, der dem aus dem Braunstein erhaltenen Sauerstoff beigemengt ist, berechnet, ergiebt sich ein Gehalt von wenigstens 1,2 Proc. Salpetersäure.) Die Gegenwart von Nitraten in diesem Rückstande zeigt sich, wenn man das zugesetzte essigsaure und oxalsaure Ammoniak durch Glühen verjagen will durch ein gegen das Ende der Operation sehr lebhaft eintretendes Abbrennen.

Nach dieser Analyse möchte man glauben, dass der Braunstein vorzugsweise aus Nitrat entstanden sei, und dies um so mehr, als neutrales und saures salpetersaures Mangan in Wasser gelöst und im verschlossenen Gefässe auf etwa 158° C. erhitzt, schwarzes Superoxyd absetzt, welches spiegelnd, warzenförmig, wie gewisse Braunsteinsorten, aber nicht krystallinisch ist. Da dem Braunstein

Digitized by Google

oft organische Substanzen beigemengt sind und deshalb bei Verbrennungsversuchen mit dem Sauerstoff im Entwickelungsmomente oft heftige Explosionen entstehen, so ist es gut, das Gasgemenge erst in einem kleinen Glase zu probiren. (*Compt. rend. T. 50. pag. 868.*) *Bkb.*

Gewinnung von Salpetersäure nach F. Kuhlmann.

Wenn man Chilisalpeter und Manganchlorür (den Rückstand von der Chlorbereitung) im trocknen Zustande erhitzt und die Dämpfe, welche vorzüglich aus Sauerstoff und Untersalpetersäure bestehen, in einem passenden Apparate mit Wasser in Berührung bringt, so erhält man Salpetersäure, indem sich die durch Erhitzung des Gemenges entbundene Untersalpetersäure in Berührung mit Luft und Wasser in Salpetersäure umsetzt. Der Glührückstand der Salze, die höheren Oxydationsstufen des Mangans enthaltend, ist zur Chlorbereitung mit Vortheil zu verwenden und die Ausbeute an Säure eine günstige.

Auf ähnliche Weise soll durch trocknes Erhitzen von Salpeter mit schwefelsaurem Manganoxydul, Zinkoxyd, Magnesia und durch Zersetzung der abgeschiedenen Untersalpetersäure mit Wasser Salpetersäure im Grossen erzeugt werden können. (*Compt. rend. T. 55. p. 246.*) *Bkb.*

Ueber Erzeugung von Chlor nach Schloesing.

Schloesing beschreibt ein Verfahren, wonach man aus der bei der Sodafabrikation erhaltenen Salzsäure ohne Aufwand von Braunstein Chlorgas erzeugen kann. Nach diesem wird ein Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure mit Braunstein erhitzt. Dabei erhält man Chlor ohne weitere Zersetzungsproducte der Salpetersäure, indem der Braunstein unter Abgabe von Sauerstoff an diese Producte in salpetersaures Manganoxydul verwandelt wird.

Da sich dieses Salz durch gelindes Erhitzen in Ueberoxyd und Untersalpetersäure verwandelt, letztere aber durch Berührung mit Wasser zersetzt und wieder in Salpetersäure verwandelt wird, so kann man die zur Chlorentwickelung verbrauchte Salpetersäure wieder gewinnen, wenn man die Lösung des salpetersauren Mangansalzes eindampft, den Rückstand erhitzt und die Dämpfe der Untersalpetersäure mit Wasser in Berührung bringt. Der Glührückstand des Mangansalzes ist Braunstein, den man

Digitized by Google

unmittelbar wieder mit dem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure erhitzt.

Der Verfasser schlägt vor, Gefässe mit dem regenerirten Braunstein zu füllen und constant einen Strom des Säuregemenges darüber zu leiten, welches dann als gesättigte Lösung des salpetersauren Manganoxyduls abfliesst. (*Compt. rend. T. 55. p. 284.*) *Bkb.*

Bleichen der Wäsche mit Chlorkalk.

Eine allgemein bekannte Erfahrung ist es, dass vergilbte Wäsche durch Bleichen mit Chlorkalk völlig weiss wird, allein über die mögliche Zerstörbarkeit der Wäsche bei Anwendung des Chlorkalks herrschen noch Unsicherheiten. Sauerwein hat nun durch Versuche ermittelt, dass vergilbte Wäsche 24 Stunden lang in einer Chlorkalklösung, welche $^1/_6$ bis $^1/_{10}$ Proc. Chlorkalk enthielt, eingeweicht, hierauf herausgenommen und in weichem Wasser rein gespült, vollkommen weiss gebleicht war und an Haltbarkeit nichts eingebüsst hatte. Bei Anwendung im Grossen würde auf einen Eimer Wasser etwa $^1/_2$ bis $^1/_4$ Loth Chlorkalk anzuwenden sein. (*Monatsblatt des hannov. Gewbe.-Ver.*) *B.*

Maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu technischen Zwecken,

Nach Wildenstein löst man das zu prüfende schwefelsaure Salz in einem 200 C.C. haltenden Kolben mit langem Halse in 45 bis 55 C.C. Wasser, erhitzt bis zum Sieden und lässt so lange titrirte Chlorbaryumlösung zulaufen, bis alle Schwefelsäure bestimmt gefällt und kein grosser Ueberfluss von Chlorbaryum vorhanden ist. Nachdem $^1/_2$ bis 1 Minute gekocht und die saure Lösung vorher mit kohlensäurefreiem Ammoniak in schwachem Ueberschuss erhitzt worden, fügt man titrirte Lösung von neutralem chromsauren Kali in Quantitäten von $^1/_2$ C.C. zur Fällung der überschüssigen Baryterde so lange hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist, was man leicht erkennt, wenn man nach jedesmaligem Zusatze die Flüssigkeit umschwenkt und sich wenige Secunden klären lässt. Ist die gelbe Färbung eingetreten, so tröpfelt man zu der geklärten Flüssigkeit einige Tropfen Chlorbaryumlösung bis zur Entfärbung, wobei man dem entstehenden

Digitized by Google

Niederschlag zum Absetzen jedesmal Zeit lassen muss. Nöthigenfalls kann man zur Bestimmung des Farbloswerdens etwas Flüssigkeit filtriren. Man stellt den Titer so, dass 1 C.C. Chlorbaryumlösung etwa 0,015 Grm. Schwefelsäure und 1 C.C. Lösung von neutralem chromsauren Kali zum Zurücktitriren 0,01 Schwefelsäure entspricht. (*Fresenius' Ztschr. für analyt. Chem. I. Jahrg. S. 323.*) *Bkb.*

Darstellung des Phosphorsulfochlorids.

Dieselbe gelingt leicht, wenn man Phosphorpentachlorid auf Schwefelantimon einwirken lässt:

$$3\,PCl^5 + 2\,SbS^3 = 3\,PS^2Cl^3 + 2\,SbCl^3.$$

Man wandelt in einem Ballon von 2—3 Liter Inhalt etwa 30 Gmr trocknen Phosphor, nach vorgängiger Vertreibung der Luft durch Kohlensäure, durch Einleiten von trocknem Chlorgas in Phosphorpentachlorid um. Darauf wird das überschüssige Chlorgas mittelst eines Blasebalgs vertrieben und dann 115 Grm. gepulvertes Schwefelantimon in kleinen Portionen allmälig zugesetzt, wobei man Sorge trägt, das an den Wänden haftende PCl^5 durch Umschütteln der sich bildenden Flüssigkeit abzulösen. Ist die Reaction vollendet, so wird die Flüssigkeit noch warm in eine trockne Retorte gegossen, destillirt, das Destillat, welches zwischen 125 bis 130° übergeht, aufgefangen, zur Beseitigung von etwas Chlorantimon, Phosphoroxychlorid und Chlorarsen, welche von Verunreinigungen des Schwefelantimons herrühren, abgekühlt und mit einer verdünnten Lösung von Schwefelnatrium versetzt. Das Phosphorsulfochlorid wird dann von dem gebildeten Niederschlage und der wässerigen Schicht getrennt, durch Schütteln mit Chlorcalcium entwässert, durch Asbest filtrirt und rectificirt. Man erhält auf diese Weise etwa 120 Grm. des Präparats, dessen Dämpfe die Augen und die Respirationsorgane heftig reizen. Der Siedepunct ist bei 124,25° und das spec. Gewicht ist bei 22° = 1,631. (*Compt. rend. T. 53. — Chem. Centrbl. 1862. No. 34.*) *B.*

Quantitative Analyse eines gemengten Kali- und Ammoniakalauns; nach Duflos.

5 Grm. der Mischung übergiesse man mit dem vierfachen Gewichte reinen Wassers, bewirkt durch gelinde Erwärmung die Auflösung und fügt dann ein dem Alaun

Digitized by Google

gleiches Gewicht von kohlensaurem Baryt hinzu, verbindet mittelst durchbohrten Stöpsels und Ableitungsrohrs den Kolben mit einer Vorlage, welche etwas verdünnte Salzsäure enthält, erhitzt den Inhalt des Kolbens bis zum Kochen und fährt damit fort, bis Alles trocken ist. Der Inhalt der Vorlage liefert, auf einem Wasserbade verdunset, Salmiak. Man kann auch diesen Rückstand mit Weingeist aufnehmen und mit Platinchlorid fällen. Der Rückstand im Kolben wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen; das Unlösliche ist schwefelsaurer Baryt, aus dessen Gewicht der gesammte Schwefelsäuregehalt des Alauns berechnet wird. Aus dem sauren Filtrat wird mittelst kohlensauren Ammoniaks zugleich mit dem überschüssigen Baryt die Thonerde gefällt. Nach längerem Erwärmen wird der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit abgedampft und die Salzmasse bis zur Verflüchtigung des Salmiaks erhitzt. Der schwach geglühte Rückstand ist Chlorkalium, dessen Gewicht mit 6,35 multiplicirt, die entsprechende Menge Kalialaun ergiebt. (*Polyt. Centralh. für chem. Techn. 1862. S. 136.*) *Bkb.*

Ueber Kalium- und Natriumhyperoxyd.

Gay-Lussac und Thénard haben aus ihren Versuchen über das Kalium- und Natriumhyperoxyd den Schluss gezogen, dass in dem ersteren dieser beiden Oxyde das Kalium mit zwei- und selbst dreimal so viel Sauerstoff verbunden sei, als in dem Kali. Indem sie durch Versuche das Gewicht des durch Verbrennung von Kalium in Sauerstoff gebildeten Oxyds bestimmten, fanden sie, dass letzteres ein Trioxyd sei. In Betreff des Natriums stellte sich die Ansicht fest, dass im Hyperoxyd desselben $1^1/_2$mal so viel Sauerstoff enthalten sei, als im Natron. Diese Ansicht ist im Allgemeinen von H. Davy bestätigt worden; aber alle die genannten Forscher scheinen selbst jene Thatsachen nicht für absolut feststehend gehalten zu haben, obwohl dieselben unter der Autorität so bedeutender Namen in die Lehrbücher der Wissenschaft übergegangen sind.

Die von Vernon Harcourt gefundenen Thatsachen stehen im Widerspruche mit den Resultaten der Untersuchungen von Gay-Lussac, Thénard und Davy. Nach denselben ist das durch Verbrennung von Kalium

Digitized by Google

im Sauerstoffgas entstehende Oxyd ein Tetroxyd und das des Natriums ein Dioxyd.

Die Untersuchungsmethode ist folgende. Die Metalle werden kurze Zeit vor den Versuchen so gereinigt, dass man sie durch Leinwand presst. Die dazu angewendete Vorrichtung besteht aus zwei Glasröhren, einer weiten und einer engen. Jene ist 15 Centim. lang und an dem einen Ende geschlossen; diese ist um $^1/_3$ enger und mit Hülfe eines Korkes so in der weiteren befestigt, dass ihr unterstes Ende, welches mit Leinwand überbunden ist, um 4 Centim. von dem Boden der äusseren Röhre absteht. Dieser Apparat wird zur Hälfte mit Steinöl gefüllt, darauf in die innere Röhre des Metalles gebracht, dasselbe durch Erwärmen geschmolzen und mittelst eines an einem Glasstabe befestigten Korkes durch die Leinwand gedrückt. Das Metall fällt in Form eines feinen Regens auf den Boden der äusseren Röhre. Mittelst eines Glasstäbchens vereinigt man die kleinen Kügelchen zu grösseren und endlich werden kleine Cylinder daraus gebildet, in welcher Form das Metall in den zur Oxydation bestimmten Ballon von hartem Glase gebracht wird. Letzterer ist einerseits mit einer Reihe von Wasch-, Reinigungs- und Trockengefässen für das Sauerstoffgas und andererseits mit einer Kugelröhre verbunden, welche Schwefelsäure enthält und dazu dient, sowohl den Gang des Processes anzugeben, als auch die Luft zu trocknen, welche etwa in Folge zu heftiger Sauerstoff-Absorption eindringen könnte. Der Ballon wird nun zuvörderst durch Erwärmung und Hindurchleitung eines Stromes trockner Luft getrocknet. Nach der Abkühlung wägt und fällt man ihn mit trocknem Stickgase und wägt von Neuem. Um nun eine gewogene Menge Kalium einzuführen, nimmt man einen der erwähnten Metallcylinder schnell aus dem Röhrchen, in welchem er gebildet wurde, taucht ihn einen Augenblick in reines Steinöl, bringt ihn schnell in eine Röhre, durch welche man einen Strom trocknen Stickgases leitet, verschliesst das offene Ende derselben mit einem Korke, durch den eine ausgezogene Glasröhre geht, erwärmt gelinde, und sobald das Metall trocken ist, lässt man es schnell in den mit Stickstoff gefüllten Ballon gleiten und wägt diesen nach Verschluss. Hierauf wird der Ballon in ein Luftbad gesetzt und mit den Trockenapparaten verbunden. Man erwärmt und leitet nach der Schmelzung des Metalles einen Strom trockner Luft hinein.

Digitized by Google

Die Erscheinungen, welche das Kalium während seiner Oxydation darbietet, sind bemerkenswerth. Zuerst, wenn die Luft sich mit dem Stickgase zu mischen beginnt, sieht man das graue Häutchen, welches das geschmolzene Metall bedeckt, eine dunkelblaue Färbung annehmen, die Oberfläche wird uneben und bald darauf erscheint an irgend einem Puncte ein einzelner Funken und eine weisse Wolke von Oxyd steigt auf. In diesem Momente beginnt die Absorption des Sauerstoffs, und lässt man die Luft langsam hinzutreten, so geht die Verbrennung ruhig von Statten. In dem Momente, wo der Funken aufblitzt, wird die blaue Decke des Metalls weiss; aber unmittelbar darauf verschwindet sie unter dem geschmolzenen Metalle, dessen Oberfläche sich mit zahlreichen Warzen und Auswüchsen bedeckt, die sich erheben und verästeln und das Aussehen von mattem Silber haben. Gleichzeitig breitet sich das Kalium auf der Fläche des Glases aus. Nach 2 bis 3 Stunden ist das Ganze fest, die Volumenzunahme hat aufgehört und der Spiegel, welchen das geschmolzene Metall auf der innern Oberfläche des Kolbens bildet, hat einem amorphen Pulver Platz gemacht.

Beobachtet man den Gang der Oxydation sehr aufmerksam, so scheint es, als wenn dieselbe in zwei Phasen von Statten geht. Erst bildet sich ein weisses Oxyd, welches ein Dioxyd zu sein scheint; nach Vollendung der Operation dagegen ist die ganze Masse gelb, wie chromsaures Bleioxyd, welche Farbe dem höheren Oxyde angehört. Um die Oxydation zu vollenden, leitet man einen Strom Sauerstoffgas durch den Kolben; aber es ist rathsam, den Process bis an das Ende hin langsam zu leiten. Nach ziemlich langer Zeit ist die Oxydation erst als vollendet zu betrachten. Bei 280° schmilzt das Oxydationsproduct zusammen; der Luft ausgesetzt, zieht es begierig Feuchtigkeit an und entwickelt Sauerstoff; mit Wasser braust es lebhaft auf. Es enthält nach Harcourt's genauer Analyse 4 At. Sauerstoff und seine Zusammensetzung entspricht der Formel KO^4.

Die Erscheinungen bei der Oxydation des Natriums ähneln in gewisser Beziehung den oben beschriebenen, aber sie sind weniger auffallend. Das gebildete Natriumhyperoxyd ist rein weiss; wie Zinkoxyd und Zinnoxyd wird es beim Erhitzen gelb und beim Abkühlen wieder weiss. An der Luft zerfliesst es langsam und erhärtet nach einiger Zeit wieder unter Bildung von Carbonat.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung des Natriumhyperoxyds entspricht der Formel NaO^2. Die Lösung des Dioxyds erlangt eine grössere Beständigkeit, wenn sie angesäuert wird. Wenn man sie genau durch Säuren neutralisirt und abdampft, erhält man gewöhnliche Natronsalze.

Das Kaliumtetroxyd nimmt in gelinder Wärme zuerst eine dunkle Orangefarbe an und schmilzt alsdann zu einer schwarzen Flüssigkeit. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze krystallinisch und wird wieder gelb. In höherer Temperatur tritt allmälig unter Sauerstoffentwickelung Zersetzung ein. Erhitzt man das Kaliumtetroxyd mit Schwefel, so findet eine lebhafte Verbrennung statt. Es bildet sich hierbei schweflige Säure und Schwefelkalium. Natriumdioxyd erleidet durch Schwefel eine ähnliche Zersetzung. Kohlenoxyd wird in der Wärme unter Bildung von kohlensaurem Natron absorbirt.

Von Kohlenoxyd wird das Kaliumtetroxyd bei einer Temperatur von etwas über 100° in kohlensaures Kali und Sauerstoffgas zerlegt. Stickoxydul greift das Natriumdioxyd bei Schmelzhitze an; es bildet sich salpetrigsaures Natron und Stickgas.

Stickoxyd wird über 150° vom Natriumdioxyd vollständig absorbirt, es bildet sich eine farblose Flüssigkeit, welche geschmolzenes salpetrigsaures Natron ist.

Auf das Kaliumtetroxyd ist die Einwirkung desselben Gases nicht so einfach; es entsteht Untersalpetersäure und ein Gemenge von salpetrigsaurem und salpetersaurem Kali. (*Chem. Soc. Q. Journ. 14. — Rep. de Chim. pur. 1862. — Chem. Centralbl. 1863. 5.*) *B.*

Zur Kenntniss der Stassfurter Abraumsalze.

Die kalihaltigen Abraumsalze (unreiner Carnallit) der Stassfurter Werke gewinnen in der neuesten Zeit eine grosse technische Wichtigkeit und gaben deshalb dem Dr. C. Schrader Veranlassung zu einer Untersuchung derselben. Dieselbe wurde in der Art ausgeführt, dass aus einer grösseren Quantität Abraumsalzes eine Durchschnittsprobe von 5000 Grm. in siedendem Wasser bis zu einer Concentration gelöst wurde, bei der sich der in Wasser unlösliche Rückstand, grösstentheils Eisenoxyd, noch gut absetzte und sich durch Decantiren trennen liess. Beim Erkalten der so dargestellten Lauge schied sich ein Salz ab, welches gesammelt, während die Mutterlauge bis zu dem Puncte eingedampft wurde, bei dem sich

Digitized by Google

von Neuem Salz abzuscheiden begann. Diese Lauge liess man abermals erkalten und 12 Stunden der Krystallisation anheimstellen. Nach Entfernung dieses zweiten Aufschlages wurde in ähnlicher Weise mit Verarbeitung der Mutterlaugen fortgefahren, bis dieselben gänzlich aufgearbeitet waren. Die Untersuchung ergab folgende Resultate. 5000 Grm. Abraumsalz, wie oben angegeben gelöst, lieferten 6000 C. C. einer klaren Lauge von 28 ° B.; beim Erkalten derselben hatte sich ein in Würfeln krystallisirendes Salz abgeschieden. Dasselbe wog in trockenem Zustande 120 Grm. Es bestand der Analyse zufolge aus:

		berechnet	Atome
Chlorkalium . . .	59,74	56,1	1
Chlornatrium . . .	40,26	43,9	1
	100,00	100,0.	

Die Mutterlauge dieser Abscheidung wurde so weit verdampft, bis sie sich mit einer Salzhaut zu bedecken begann. Nach 12stündigem Erkalten war ein Salz in grossen Würfeln herauskrystallisirt, dessen Menge in trockenem Zustande 720 Grm. betrug. Nach dem Herausnehmen dieses Salzes betrug die zurückbleibende Mutterlauge 3900 C. C. und hatte eine Stärke von 31 ° B. In 100 Th. enthielt dieses Salz:

Chlorkalium	55,79
Chlornatrium	29,80
Chlormagnesium	14,41
	100,00.

Die nach dieser Abscheidung resultirende Mutterlauge wurde von Neuem bis zur eintretenden Salzabscheidung verdampft. Nach dem Erkalten hatten sich 472,5 Grm. eines schlammigen, hygroskopischen Salzes abgeschieden. Die Menge der Mutterlauge betrug 2125 C. C. von 33 ° B. Das Salz bestand aus:

Chlorkalium	15,46
Chlornatium	52,52
Chlormagnesium	32,02
	100,00.

Die erhaltene Mutterlauge wurde weiter verdampft, bis sich wesentlich Salz abschied. Nach 12stündigem Erkalten hatten sich 390 Grm. eines schlammigen sehr zerfliessenden Salzes abgeschieden. Die Menge der Mutterlauge betrug 1050 C. C. und hatte eine Stärke von 34 ° B. Das Salz enthielt:

Digitized by Google

Chlorkalium	6,38
Chlornatrium	51,28
Chlormagnesium	72,34
	100,00.

Das nach dem Verdampfen von der vierten Abscheidung der resultirenden Mutterlauge erhaltene Salz war kalifrei. Es bestand aus:

		berechnet	Atome
Chlormagnesium ..	64,2	61,87	2
Chlornatrium	35,8	38,13	1
	100,0	100,00.	

Nach dieser Untersuchung enthalten 100 Theile Abraumsalz:

Chlorkalium	11,14
Chlornatrium	12,82
Chlormagnesium	20,29.

Was die weitere Verarbeitung der nach oben angegebener Methode gewonnenen Salze anbelangt, so können die beiden ersten Aufschläge entweder sofort zur Zersetzung von Natronsalpeter, Darstellung von Pottasche u. s. w. verwendet werden, oder können auch von Neuem gelöst und durch Krystallisation chlorkaliumreichere Salze aus ihnen gewonnen werden. Um das Chlorkalium des dritten und vierten Aufschlags zu gewinnen, könnten diese Salze in Lösung gebracht und die Magnesia mittelst Soda gefällt und die durch diese Operation erhaltenen chlorkaliumhaltigen Kochsalzlösungen wie oben verwerthet werden.

Was den fünften kalifreien Aufschlag betrifft, so kann derselbe entweder auf kohlensaure Magnesia verarbeitet werden, oder er liesse sich auch in schwefelsaures Salz überführen. Die in Lösung gehaltenen Salze von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia können leicht bis auf einen für die Technik hinreichenden Grad von Reinheit durch Krystallisation getrennt werden. In ähnlicher Weise kann auch der dritte und vierte Aufschlag verarbeitet werden.

Die drei letzten Aufschläge sind auch vielleicht der Art zu zersetzen, dass aus ihren Lösungen mittelst Kalkmilch die Magnesia abgeschieden wird und die Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorcalcium nebst einem Ueberschusse von Kalk enthaltenden Flüssigkeiten mit Schwefelsäure der Art versetzt werden, dass sämmtliche Salze in Sulphate umgewandelt werden. Durch

Digitized by Google

Krystallisation lassen sich dann leicht Gyps, schwefelsaures Kali und -Natron trennen. (*Zeitschr. f. deutsche Ingenieurs. 1862. — Chem. Centralbl. 1863. 11.*) *B.*

Ueber die Fabrikation der kaustischen Soda;

nach Friedrich Kuhlmann.

Da das Verfahren, die Soda vermittelst Kalk ätzend zu machen, kostspielig und nur bei verdünnter Lauge anwendbar ist, diese aber beim Eindampfen wieder Kohlensäure anzieht, so wendet man in England ein anderes an.

Man setzt der rohen Soda bei der Fabrikation mehr Steinkohle zu und statt dieselbe einige Zeit der Luft auszusetzen, laugt man sie im frischen Zustande mit Wasser von etwa 50° C. aus, lässt über Nacht klären, concentrirt sie rasch, und nimmt dabei das sich abscheidende kohlensaure Natron fort. Während dieser Concentration wird die Lauge immer dunkler, sie nimmt eine ziegelrothe Farbe an und es scheidet sich beim Erkalten fast alles kohlensaure Natron aus, so dass eine möglichst gehaltreiche kaustische Soda erhalten wird.

Dieser setzt man, wenn sie erhitzt in gusseisernen Kesseln eine hohe Temperatur erlangt hat, auf je 100 Th. zu erlangender kaustischer Soda 3 bis 10 Th. salpetersaures Natron zu, dadurch bewirkt man die Umwandlung des Schwefelnatriums, des schwefligsauren und unterschwefligsauren Natrons. Die kaustische Lauge wird dann nach einiger Zeit in eisenblecherne Cylinder gegossen und darin in den Handel gebracht.

Der grössere Gehalt der rohen Soda an schwefelsaurem Natron oder unzerseztem Chlornatrium, auch wenn die Lauge nicht lange genug bei hoher Temperatur erhalten wurde, oder wenn man sie nicht hinreichend klärte, kann sehr nachtheilig auf den Werth der kaustischen Soda wirken, so dass diese weniger guten Sorten, welche sich durch eine von Eisenoxyd herrührende schwach bräunlichgelbe Farbe auszeichnen, oft nur 88 bis 90° am Alkalimeter zeigen, noch 10 bis 12 Proc. kohlensaures Natron enthalten, wogegen bei Bearbeitung gut fabricirter roher Soda und unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln die Stärke des Präparates 113° betragen kann, für gewöhnlich aber 100° erreicht. (*Rep. de chim. appl. Juin 1862. p. 205.*) *Bkb.*

Digitized by Google

Ueber die Bereitung reiner kaustischer Soda im Grossen;

von Dr. Ph. Pauli.

Der Verfasser schmilzt die stark verunreinigte kaustische Soda des Handels in eisernen Kesseln, wobei sich nahezu alles kohlensaure Natron und der bei weitem grösste Theil der übrigen Salze als Schaum an die Oberfläche begiebt, wo derselbe leicht entfernt wird. Die flüssige Masse wird dann eine Nacht hindurch in der Dunkelrothglühhitze erhalten und erscheint am Morgen vollkommen durchsichtig, während die Wände und der Boden des Kessels mit blumenkohlartigen Massen bedeckt sind, welche aus kieselsaurer Thonerde mit Chlornatrium, schwefelsaurem Natron und wenig Kalk bestehen.

Die so erhaltene kaustische Soda ist vollkommen frei von Thonerde, auch scheidet sich beim Schmelzen derselben etwa vorhandenes Eisenoxyd vollständig ab.

Die so dargestellte kaustische Soda enthält nur eine Spur kohlensaures Natron und wird ohne Zweifel für chemische Laboratorien wichtig werden. (*The chem. News. 28. Juni 1862.*) *Bkb.*

Ueber die chemischen Processe bei der Sodabereitung.

Entgegen der jetzt allgemein angenommenen Ansicht über den Vorgang bei der Darstellung der Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren bezweifelt W. Gossage die Existenz des Calciumoxysulfurets ($2CaS + CaO$) und hält das Einfach-Schwefelcalcium (CaS) für unlöslich in Wasser, da es demselben nicht gelungen ist, das Calciumoxysulfuret in den Auslaugungsrückständen der rohen Soda nachzuweisen, derselbe vielmehr diese Rückstände zumeist als Gemenge von Schwefelcalcium und kohlensaurem Kalk erkannt hat. In der bei der Auslaugung der rohen Soda mit vielem Wasser entstandenen verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron findet sich der gesammte Aetzkalk in kohlensauren Kalk umgewandelt, dieser entsteht durch Umsetzung aus dem vorhandenen Aetzkalk und kohlensaurem Natron, denn, dass das hierbei auftretende Aetznatron nicht fertig gebildet in der Rohsoda enthalten ist, ergiebt sich nach dem Verfasser daraus, dass man dasselbe aus der rohen Soda mit Alkohol nicht ausziehen kann. Bei dieser Umwandlung des Aetzkalkes in kohlensauren Kalk müsste jedenfalls

Digitized by Google

das Schwefelcalcium in Freiheit gesetzt werden, sich sodann lösen und mit dem kohlensauren Natron sich in kohlensauren Kalk und Schwefelnatrium umsetzen, was jedoch nicht geschieht und zwar nach dem Verfasser der Unlöslichkeit des Einfach-Schwefelcalciums wegen. Beim Glühen von Gyps mit Kohle erhielt derselbe, wenn die Luft möglichst ausgeschlossen, unlösliches Schwefelcalcium, wogegen sich bei Einwirkung der Luft daneben höhere Schwefelungsstufen bildeten, die sich mit Wasser ausziehen liessen. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zusammengebracht, setzte sich das Einfach-Schwefelcalcium nicht in Schwefelnatrium und kohlensauren Kalk um. Hiernach wäre auf 1 Aeq. schwefelsauren Natrons zur Zersetzung nur 1 Aeq. kohlensaurer Kalk nothwendig; doch entstehen durch einen Ueberschuss desselben verschiedene Vortheile, auch wird der Nachtheil möglichst verhütet, welcher aus der Bildung der die Entstehung von Schwefelnatrium bedingenden löslichen Polysulfurete des Calciums hervorgeht.

Als Schema für den Vorgang bei der Bereitung von Rohsoda giebt der Verfasser an:

$$\left.\begin{array}{lll} 2 & \text{Aeq.} & NaO, SO^3 \\ 3 & \text{„} & CaO, CO^2 \\ 9 & \text{„} & C \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{lll} 2 & \text{Aeq.} & NaO, CO^2 \\ 2 & \text{„} & CaS \\ 1 & \text{„} & CaO \\ 10 & \text{„} & CO. \end{array}\right.$$

(*Chem. News. Novbr. 1862. p. 269.*) *Bkb.*

Ueber eine Zersetzungsweise des Steinsalzes;

von J. Nicklès.

Steinsalz und schwefelsaurer Kalk kommen im Mineralreich fast immer neben einander vor. Die Schwefelsäure, der Kalk, das Chlor und das Natrium ordnen sich so an, dass sie schwefelsauren Kalk und Chlornatrium bilden, und man muss deshalb annehmen, dass in dieser Gruppirung, nicht aber als schwefelsaures Natron und Chlorcalcium, diese Substanzen ihre grösste Stabilität darbieten. Vergebens hat man auch versucht die umgekehrte Anordnung zu realisiren. Wenn man jedoch dem Gemenge dieser beiden Salze eine gewisse Menge Manganhyperoyd zusetzt und sie dann glüht, so erhält man ein anderes Resultat, und zwar entsteht in diesem Falle immer schwefelsaures Natron. Nicklès rechnete bei dieser Operation auf die Möglichkeit, das Chlor aus dem Chlornatrium durch den Sauerstoff des Hyperoxydes

Digitized by Google

zu verdrängen, um das zur Bildung des schwefelsauren Natrons erforderliche Natriumoxyd zu erhalten. Dieser Process findet auch wirklich statt, das verdrängte Chlor entbindet sich und im Tiegel bleibt schwefelsaures Natron, Kalk und der Ueberschuss des angewandten Manganhyperoxydes mit schwefelsaurem Kalk; Nicklès konnte jedoch nie mehr als 15 Proc. schwefelsaures Natron erhalten. Diese Ziffer dürfte sich auch schwerlich überschreiten lassen, weil die Verflüchtigung des Kochsalzes genau in der Nähe derjenigen Temperatur erfolgt, bei welcher die oben erwähnte Zersetzung statt findet. (*Rep. de Chim. appl. Decbr. 1862. S. 464.*) *Bkb.*

Schnell ausführbare Bestimmung der löslichen Schwefelmetalle in der rohen Soda; von Scheurer-Kestner.

Nach dem Verfasser wird die mit vielem Wasser verdünnte und mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung der zu prüfenden Soda mit einer schwachen Lösung von übermangansaurem Kali titrirt.

Verdünnt man die Lauge immer mit der gleichen Menge Wasser, als welche Verdünnung der Verfasser ein spec. Gewicht von 1,070 oder 10 ° B. anwendet und wäscht dann 10 Cubikcentim. mit 500 Cubikcentim. destillirtem Wasser, so erhält man constante Angaben. Zwar werden durch diese Methode nicht allein die Schwefelmetalle, sondern auch zugleich die niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels oxydirt und bestimmt, jedoch ist dieselbe einfach, schnell ausführbar und liefert Resultate, welche für die Zwecke der Praxis hinreichend genau sind. (*Rep. de Chim. appl. — Polyt. Centralbl. 1863. S. 553.*) *Bkb.*

Ueber eine schnelle Bestimmung der in roher Soda eingeschlossenen löslichen Sulfüre; von H. Lestelle.

Die bei der Sodafabrikation nicht zu verhindernde Bildung löslicher Sulfüre ist in Bezug auf den Handelswerth der Soda von grosser Wichtigkeit. Ebenso wichtig ist es in dem Gange der Fabrikation die relativen Mengen der in der rohen Soda eingeschlossenen Sulfüre zu bestimmen. Die folgende Methode verspricht Genauheit und Schnelligkeit der Ausführung. Sie gründet sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelsilbers und die Löslichkeit aller andern Salze bei Gegenwart von Ammoniak.

Digitized by Google

Es wird eine ammoniakalische Silbernitrat-Normalflüssigkeit bereitet, indem man 27,690 Gramm feines Silber in reiner Salpetersäure löst, 250 Cubikcentimeter Ammoniak zusetzt und so viel Wasser, dass das Ganze 1 Liter beträgt. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,010 Gramm einfachem Schwefelnatrium.

Die zu analysirende Substanz wird in Wasser gelöst, Ammoniak zugefügt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise, vermittelst einer in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter graduirten Bürette, die ammoniakalische Silberlösung zugesetzt, die einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber bildet. Ist aller Schwefel gefällt, so wird filtrirt, zu dem Filtrate von neuem Silberlösung gesetzt, bis in dem frischen Filtrate die Probeflüssigkeit nur noch eine leichte Trübung hervorbringt. Der Versuch ist beendigt, und es genügt, die Theilstriche der Bürette abzulesen und diese Zahl mit der des Gewichtes zu vergleichen.

Handelt es sich um schwache Spuren von Schwefel, so muss man eine sehr verdünnte Silberflüssigkeit anwenden, von welcher jedes Cubikcentimeter 0,005 Gramm Schwefel entspricht.

Vermittelst dieser Methode hat Lestelle sehr schnell, in 5 Minuten, den Gehalt an Sulfüren in Sodalauge und auch in künstlicher Soda bestimmt. Er fand, dass gut dargestellte Soda immer noch 0,10 bis 0,15 Proc. Sulfüre enthielt, während schlecht fabricirte Soda, die man lange dem Feuer aussetzte und mit dem Namen calcinirte bezeichnet, 4,5 bis 6 Proc. Sulfüre aufweist. (*Annal. de Chim. et de Phys. Octbr. 1862. p. 172.*) *Dr. Reich.*

Chemische Constitution der ägyptischen Natronseen.

Die von Méhédin an Dumas geschickten Proben analysirte Ed. Willms.

Wasser der Natronseen.

Das Wasser ist, besonders nach längerem Kochen, stark alkalisch, durch organische Stoffe sehr lebhaft gefärbt, die durch das kohlensaure Natron gelöst sind. Es fällt nicht Magnesiasalze, woraus hervorgeht, dass die Soda als doppelt-kohlensaures Salz darin enthalten ist; fällt reichlich Kalk- und Barytwasser, ebenso oxalsaures Ammoniak, weniger nachdem man es zum Sieden brachte, weil dabei der Kalk sich präcipitirt. Chlorbaryum gab

Digitized by Google

keinen Niederschlag nach Zusatz von etwas Salpetersäure. Salpetersaures Silberoxyd gab einen bedeutenden Niederschlag von Chlorsilber. Man constatirte ausserdem die Abwesenheit von Brom, Jod und salpetriger Säure, jedoch können diese Bestimmungen zweifelhaft gelassen werden, da man nur mit etwa $^1/_3$ Liter arbeiten konnte. Die Spectralanalyse zeigte keines der neuen Alkalimetalle an; es zeigte sich die Natriumlinie mit grosser Intensität, ebenso flüchtige Spuren von Kalium.

Im Wasserbade wurden 300 C. C. Wasser eingedampft, der Rückstand betrug 1,322 Gramm, dieser wurde aus Furcht vor Verlust an Soda und Chlornatrium nicht eingeäschert; bei der Calcination schwärzte er sich. Die Analyse ergab:

Kohlensauren Kalk	0,375	als doppeltkohlensaure Salze
„ Magnesia	0,531	
„ Natron	1,373	
Chlornatrium	1,798	
Kieselsäure	0,057	
Thonerde und Eisenoxyd	0,063	
Organische Materie und Verlust	0,210	
Rückstand in 1 Liter =	4,407.	

Erdiger Bodensatz der Natronseen.

Dieser Bodensatz, im feuchten Zustande schwarz, nimmt durch Trocknen eine hellere Farbe an. Zur Analyse wurde ein Theil bei etwa 120° C. im Oelbade getrocknet; er verlor hierbei und bei der Calcination 6,8 Proc. Die Analyse ergab:

Flüchtige Stoffe (Kohlensäure, organische Materie, wenig Stickstoff)	6,69
Stickstoff	0,11
Kieselsäure (Quarz, Glimmer)	77,20
Thonerde und Eisenoxyd	11,15
Phosphorsäure	0,65
Kalk	1,90
Magnesia	0,20
Natron	0,30
Salzsäure und andere nicht bestimmte Stoffe (der in Wasser lösliche Theil)	1,80
	100,00.

Die den Natronseen benachbarte unfruchtbare Erde.

Die Erde ist gelb, kieselig, alkalisch, enthält Wurzelfragmente. Der Einäcerung unterworfen, liess sie leicht Quarzkrystalle und Glimmerflitterchen erkennen, die darin eingestreut waren, wie in vielen Sediment-

Digitized by Google

schichten. Die Flitterchen wurden durch Salzsäure nicht angegriffen, sie wurden der Kieselsäure der Analyse beigerechnet. Die Erde wurde bei 120° C. getrocknet, der Calcination unterworfen, wobei sie 16,30 Proc. verlor. Die Analyse ergab auf 100 Theile der bei 120° C. getrockneten Erde berechnet:

Organische Materie, wenig Stickstoff....	14,75
Kohlensäure, allein an Natron gebunden .	1,29
Stickstoff	0,26
Kieselsäure (Quarz, Glimmer).....	51,35
Thonerde und Eisenoxyd	9,62
Phosphorsäure	0,58
Kalk, gebunden an Kieselsäure	1,40
Gyps	3,91
Chlornatrium	13,45
Chlormagnesium	1,36
Chlorcalcium	0,42
Kohlensaures Natron	1,82
	100,21.

(*Annal. de Chim. et de Phys. Octbr. 1862*). *Dr. Reich.*

Ueber das Thallium, nach Lamy.

Die Zähigkeit des Thalliums ist ebenso gering als seine Hämmerbarkeit. Seine Dichtigkeit = 11,862, seine spec. Wärme = 0,0325, sein Aeq. = 204. Thallium und seine Verbindungen sind diamagnetisch. Schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter. Die Thalliumoxydsalze (*les sels au minimum*) sind sehr charakteristisch.

Die wässerigen Lösungen dieser Salze werden weder durch die reinen, noch durch die kohlensauren Alkalien gefällt; eben so wenig durch gelbes oder rothes Blutlaugensalz bei hinreichender Verdünung und saurer Natur der Flüssigkeit. Salzsäure bewirkt einen weissen sehr wenig löslichen Niederschlag von Thalliumchlorür. Jodkalium, Platinchlorür geben ein gelbes Jodür und ein Doppelchlorür, noch schwerer löslich; chromsaures Kali ein gelbes chromsaures Salz, das sich kaum in einem Ueberschuss von Alkali auflöst.

Der Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Einwirkung auf dieselben Lösungen, wenn sie sauer sind; aus neutralen Lösungen der Thalliumoxydsalze fällt HS einen Theil des Metalles als grauschwarzes Sulfür, veränderlich an der Luft. Aus alkalischen Lösungen wird durch HS oder H^4NS alles Thallium in Form von schwarzem Schwefelthallium gefällt, das sich leicht zu Boden setzt

Digitized by Google

und in einem Ueberschuss von Schwefelammonium unlöslich ist.

Zink fällt das Thallium aus seinen verschiedenen Lösungen, namentlich aus der schwefelsauren, in glänzenden Blättchen, die zuweilen sehr verlängert und verzweigt sind. Zinn und Eisen fällen es nicht.

Das Thallium kann sich mit Sauerstoff in wenigstens zwei Verhältnissen vereinigen, um Oxyde zu bilden, unter denen das Protoxyd das wichtigste ist.

Thalliumoxyd (*protoxyde de thallium*). Löslich im Wasser, welches es alkalisch und ätzend macht. Bildet mit Kohlensäure ein im Alkohol unlösliches Salz; das Oxyd entzieht der Luft die Kohlensäure. Im festen Zustande ist das Thalliumoxyd gelb oder schwarz, je nachdem es hydratisch oder wasserfrei ist. Seine farblose Lösung im Vacuum eingedampft, setzt lange Bündel gelblicher prismatischer Nadeln ab, welche während des Abdampfens sich schwärzen, so dass man bei einem gewissen Grade der Trockenheit eine sonderbare Probe von schwarz und gelb gescheckten Krystallen erhält.

Das Thalliumoxyd schmilzt unterhalb 300° C. zu einer braunen flüchtigen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen sich zu einem gelben, dem Glase oder Porcellan sehr anhaftenden Ueberzuge gestaltet, der Kieselerde in chemischer Verbindung enthält.

Alkohol thallique, Thalliumoxyd-Aethyloxyd. Erhitzt man trocknes Thalliumoxyd mit absolutem Alkohol, so löst es sich und bildet eine sonderbare Verbindung in öliger Form von sehr kaustischem Geschmack, grosser Dichtigkeit und starkem Lichtbrechungsvermögen, den Thalliumalkohol, analog dem Kaliumalkohol oder Aethyloxydkali. Die Dichtigkeit desselben = 3,50, sein Lichtbrechungsvermögen kaum geringer als das des Schwefelkohlenstoffes.

Wenig löslich in kaltem Alkohol. Mit Wasser zersetzt er sich unter Bildung von sehr voluminösem schön gelben Thalliumoxydhydrat.

Schwarzes Thalliumhyperoxyd. Wird Thallium im Sauerstoffgase vollständig verbrannt, so liefert es ein schwarzes Oxyd = TlO^3. Dieses Trioxyd ist unlöslich und ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben. Es schmilzt bei Hellrothgluth und entwickelt dabei Sauerstoffgas.

Mit HCl, SO^3 und NO^5 bildet es wenig beständige Salze, die sich mit Wasser in Berührung gebracht

Digitized by Google

zersetzen und Chlor oder Sauerstoffgas in der Wärme entwickeln.

Braunes Thalliumhyperoxydhydrat. Giesst man eine alkalische Lauge in eine Lösung von Thalliumsesquichlorid, so erhält man einen braunen Niederschlag und Thalliumprotoxyd bleibt gelöst, sobald die Flüssigkeit gehörig verdünnt ist. Dieses Oxyd ist unlöslich, wie das vorige und kann sich mit Salzsäure und Schwefelsäure vereinigen. Es unterscheidet sich vom vorigen nur durch 1 Aeq. Wasser, welches beim Erhitzen entweicht ohne dass die braune Farbe der Verbindung sich wesentlich ändert.

Kohlensaures Thalliumoxyd = TlO, CO^2 ist löslich im Wasser, in dem Verhältniss von 5,23 Gramm des wasserfreien Salzes in 100 Gramm Wasser von 18^0 C. und von 22,4 Gramm Salz bei 100^0,8 C. Es krystallisirt in langen abgeplatteten prismatischen Nadeln, ist sehr zerreiblich, gelblich, leicht schmelzbar zu einer grauen Masse, deren Dichtigkeit = 7,06.

Schwefelsaures Thalliumoxyd = TlO,SO^3, krystallisirt in schönen schiefrhombischen Prismen, welche beim Erhitzen decrepetiren und unzersetzt bei Temperaturen nahe der Rothgluth schmelzen. Wieder erkaltet erscheint die Masse durchsichtig glasartig und zeigt 6,77 spec. Gewicht. Die Löslichkeit ist etwas geringer als die des kohlensauren Salzes und wie bei diesem proportional der Temperatur.

Salpetersaures Thalliumoxyd = TlO,NO^5, ist das löslichste unter den bis jetzt analysirten Thalliumsalzen. 100 Gramm Wasser von 18^0C. lösen 9,75 Gramm salpetersaures Thalliumoxyd und bei 107^0 C. 580 Gramm. Es krystallisirt in schön mattweissen Prismen und kann zu einer glasigen Masse schmelzen, die völlig durchsichtig ist. Spec. Gewicht = 5,8.

Thalliumchlorür = TlCl. Das Chlor kann mit dem Thallium wenigstens 3 Verbindungen bilden, deren beständigste das Protochlorür Tl Cl ist. Es bildet eine weisse, dem Chlorsilber ähnliche Masse, trennt sich leicht von den Flüssigkeiten, in welchen es sich bildet und gleicht in Ansehen, Biegsamkeit und Durchscheinenheit im geschmolzenen Zustande dem Hornsilber. Allein es ist ein wenig löslich im Wasser, vornehmlich in siedendem, in der Weise, dass man es leicht im krystallinischen Zustande erhalten kann. Geschmolzen zeigt es die Dichtigkeit 7,02.

Digitized by Google

Thalliumsesquichlorür = Tl^2Cl^3, erscheint in schönen gelben hexagonalen Tafeln und ist ohne Zersetzung löslich in leicht angesäuertem Wasser in dem Verhältniss von 4 bis 5 Proc. bei 100° C. Es schmilzt bei etwas unterhalb 400° C. zu brauner flüchtiger Flüssigkeit und erstarrt zu einer gelbbraunen Masse von 5,90 spec. Gewicht. Seine wässerige Lösung wird durch reine und kohlensaure Alkalien braun gefällt.

Die genannten Chlorüre können noch 1 bis 1,5 Aeq. Chlor absorbiren und wenig beständige Hyperchloride bilden, welche schon beim Erwärmen sich zersetzen. (*Lamy, Compt. rend. 8. Decbr. 1862.*) *H. Ludwig.*

Ueber einige Verbindungen des Thallions mit organischen Säuren.

F. Kuhlmann Sohn ging zur Darstellung dieser Verbindungen meistens vom kohlensauren Thalliumoxyd aus. Dieses bereitete er sich, indem er eine wenig concentrirte Lösung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser im Ueberschuss versetzte und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitete. Nach Verjagung des Ueberschusses der Kohlensäure durch Kochen, liess sich das kohlensaure Thalliumoxyd durch langsames Verdampfen in langen dünnen Blättchen gewinnen.

Die organischen Salze des Thalliums haben in ihren Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit denen des Kalis und Natrons; sie sind farblos, mit Ausnahme der Ferrocyan- und Ferridcyanverbindung und des pikrinsauren Salzes; die meisten sind sehr löslich in Wasser und krystallisiren leicht.

Bei der Analyse hat Kuhlmann Sohn drei verschiedene Methoden befolgt:

1) Die Cyanverbindungen wurden analysirt, indem der Stickstoff und Wasserstoff und ausserdem in den Sulfocyanverbindungen der Schwefel bestimmt wurde.

2) Die sehr leicht löslichen Salze, wie das neutrale weinsaure, das paraweinsaure, das essigsaure und das ameisensaure Thallion wurden durch Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure zu ihrer concentrirten Lösung in Thalliumchlorür übergeführt. Dieses wurde mit Alkohol von 0,800 spec. Gewicht gewaschen und bei 100° getrocknet.

Digitized by Google

3) Die Unlöslichkeit des Thalliumplatinchlorids wurde weiter noch zur Analyse der Salze benutzt.

Zur Bestätigung der Analysen wurden häufig der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; die Salze waren alle bei 100° getrocknet und das Aequivalent des Thalliums zu 204 nach Lamy angenommen worden.

Oxalsaure Salze. Das neutrale Salz ist ziemlich löslich im Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Durch langsames Verdunsten der Lösung erhält man sehr regelmässige Krystalle in der Gestalt von kleinen, dünnen quadratischen Blättchen. Zusammensetzung $2TlO, C^4O^6$. Durch Erhitzen einer Lösung von neutralem oxalsauren Salz mit Oxalsäure erhält man ein wenig lösliches, in glimmerartigen Blättchen krystallisirendes und in der Wärme leicht verwitterndes Salz, das das saure oxalsaure Thalliumoxyd darstellt und die Formel TlO, HO, C^4O^6 besitzt.

Weinsaure Salze. Das weinsaure Salz ist zerfliesslich und schwer krystallisirbar, es ist in Wasser und Alkohol wenig löslich. Schon durch die Einwirkung der Luft scheint das Salz verändert zu werden, da es sich nach und nach schwärzt.

Ein Ueberschuss der Weinsäure schlägt aus der Lösung des neutralen Salzes saures weinsaures Salz krystallinisch nieder. Zusammensetzung $TlO, HO, C^8H^4O^{10}$. Durch Erhitzen von Antimonoxyd mit einer Lösung von saurem weinsauren Thalliumoxyd erhält man eine Art Thalliumbrechweinstein, der in Nadeln krystallisirt.

Paraweinsaures Salz. Sehr löslich in Wasser; es bildet zu Gruppen vereinigte prismatische Krystalle.

Aepfelsaures Salz. Zerfliesslich, schmilzt unter 100°; es krysallisirt leicht.

Citronensaures Salz. Sehr zerfliesslich, krystallisirt schwer in seideglänzenden Büscheln. Zusammensetzung $3TlO, C^{12}H^5O^{11}$.

Ameisensaures Salz. Sehr löslich in Wasser, schmilzt unter 100° ohne Zersetzung. Zusammensetzung TlO, C^2HO^3.

Essigsaures Salz. Zerfliesslich, durch langsames Abdampfen bei 100° nur schwer krystallisirt zu erhalten, riecht stets schwach nach Essigsäure, sehr löslich in erwärmtem Alkohol, woraus es beim Erkalten in seideglänzenden Warzen krystallisirt.

Benzoësaures Salz. Krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen und ist nicht flüchtig.

Digitized by Google

Harnsaures Salz. Zeichnet sich durch seine grosse Unlöslichkeit aus.

Pikrinsaures Salz. Krystallisirt in seideglänzenden Blättchen, ähnlich denen des pikrinsauren Kalis.

Cyanverbindungen. Das Cyanthallium erhält man als krystallinischen Niederschlag, wenn man nach und nach eine concentrirte Lösung von Cyankalium einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd zusetzt. Es ist in Wasser unlöslich.

Setzt man eine concentrirte Lösung von Ferrocyankalium zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thalliumoxyd, so erhält man kleine Krystalle von Ferrocyanthallium, welche in einem Ueberschuss des Ferrocyankaliums löslich sind.

Die Schwefelcyanverbindung wird erhalten, wenn man statt des Ferrocyankaliums Schwefelcyankalium anwendet. Sie hat die Zusammensetzung TlC^2NS^2, auf Eisensalze übt sie dieselbe Reaction aus wie Schwefelcyankalium.

Cyansaures Salz. Es kann leicht in kleinen glänzenden Schuppen erhalten werden, indem man einer alkoholischen Lösung von cyansaurem Kali eine Lösung von essigsaurem Thalliumoxyd zusetzt. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Zusammensetzung TlO, C^2NO. (*Compt. rend. 55. — Ztschr. f. Chem. u. Pharm. 5. Jahrg.* 22.) *B.*

Thallium im Tellur.

Werther fand bei der Untersuchung eines von Dr. Marquart in Bonn bezogenen Tellurs, dessen Spectralreaction er kennen lernen wollte, dass die charakteristische grüne Thalliumlinie auf 117 — 118° der Scala (die Natriumlinie auf 100 gestellt) in ausgezeichnetem Glanz, aber schnell vorübergehend, auftrat. Dabei waren das blaue und grüne Feld des Spectrums sehr hell erleuchtet und mit einer grossen Anzahl Linien erfüllt, die Werther dem Selen zuschreiben zu müssen glaubte, dessen Anwesenheit durch den Geruch vor dem Löthrohr sich verrieth.

Durch starkes Erhitzen des fraglichen Tellurs in einer Retorte wurde so viel eines Sublimats erhalten, dass es zu mehreren spectroskopischen Prüfungen dienen konnte. Dasselbe bestand aus einer bleigrauen glänzenden Masse, die sich im Spectroskop ebenso verhielt wie das ursprüngliche Tellur, nur entfaltete sich die grüne

Digitized by Google

Thalliumlinie noch deutlicher und länger. Die Lichtlinien im Blau und Grün waren aber verwaschener und liessen Zweifel an der Selenreaction. Bei näherer Untersuchung ergab sich, dass diese verwaschenen Linien dem Blei zukamen, wie die Probe des Tellurs auf nassem Wege den Bleigehalt auch unzweifelhaft nachwies.

Durch diesen Umstand zu directem Vergleich der Spectra reinen Selens und reinen Bleies veranlasst, fand sich auch die grosse Aehnlichkeit beider bestätigt. Sie unterscheiden sich jedoch von einander darin, dass die zahlreichen Lichtlinien des Selens im Blau und Grün in fast völlig gleichem Abstand von einem sehr hell bis 190^0 erleuchteten Untergrund sich abheben, während die grünen Linien des Bleies zwischen 110^0 und 123^0 enge neben einander, von da in weiteren Abständen liegen und sich aus einem bis 165^0 wenig erleuchteten Untergrund abheben.

Das von allen fremden Beimengungen befreite Tellur erleuchtete das grüne und blaue Spectralfeld bis etwa 175^0 sehr hell, ohne deutliche Linien zu geben. Von letzteren sind nur schwache Andeutungen zu sehen, man darf aber vielleicht in viel höheren Temperaturen, als sie der Bunsensche Brenner liefert, deutliche Linien erwarten. Ob das der Fall, wird Werther später prüfen. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 88. 3.*) *B.*

Ueber das Vorkommen von Rubidium in gewissen Pflanzen; von L. Grandeau.

Die grosse Menge von Rubidium, welche der Verfasser in der Rübenpotasche fand, veranlasste ihn auch andere Pflanzen, welche dem Boden viel Kali entziehen, auf einen Gehalt von Rubidium zu untersuchen, und es stellte sich dabei heraus, dass

1) Taback bei der Untersuchung im Spectralapparat die charakteristischen Linien des Kalkes, des Lithions, des Kalis und des Rubidiums zeigte, und zwar letzteres ziemlich bedeutend;

2) Kaffee und Thee erhebliche Mengen von Rubidium, aber keine Spur von Lithion enthielten, auch dass der Kaffee reicher an Rubidium ist als der Thee;

3) Weintrauben nur eine sehr geringe Menge Rubidium enthalten.

So darf man denn wohl das Rubidium als ein in

Digitized by Google

der Natur sehr verbreitetes Element betrachten. Dagegen gaben dem Verfasser die Aschen von Raps, Cacao, Zuckerrohr und gewisse Arten von Seetang kein Rubidium, obgleich diese Pflanzen doch reich an Kali sind. (*Compt. rend. T. 54. p. 1057.*) *Bkb.*

Die Bildung des Nilschlammes.

(Auszug aus einem Briefe Méhédin's an Dumas.)

Schon 50 Tage, im April und Mai, wehte der Kamsin oder der Wind der Wüste über Aegypten. Der Sand, den er mit sich führte, verdunkelte den Himmel und bedeckte die Erde mit einer leichten Decke, während der Sand, der auf den Nil fiel, durch seine Schwere zu Boden sank. In der Mitte des Juni trat Windstille ein: der Nordwind begann sich mit täglich wachsender Stärke zu erheben. Er weht fast während des ganzen Sommers, und es wäre schwierig, ohne ihn in dieser Jahreszeit in Aegypten zu leben. Sollte dieser Wind Ursache der Regenströme sein, die dann im Süden und darüber hinaus fallen? Ich glaube es nicht. Immer aber ist es der Fall, dass vom 1. Juli ab der Nil steigt und seine Farbe, die bisher graugrün war, in erdig-fahl bis ockergelb ändert. Das Steigen ist unregelmässig, er wächst mehr oder weniger schnell und sinkt dann augenblicklich wieder.

Im Gegensatz zu allen Reisenden, welche den Winter zu einer Stromauffahrt benutzten, schiffte ich mich am 5. Juli 1860 in Boulac ein, den zweiten Cataract erreichte ich am 5. August und kam am 10. September nach Theben, wo ich mich für einige Monate niederliess. Ich hatte dort Gelegenheit, die Anschwellung des Flusses sehr gut zu beobachten und die bedeutende landwirthschaftliche Wichtigkeit derselben schätzen zu lernen. Dort habe ich auch einige Proben des Schlammes gesammelt.

Gegen den 30. September ist die Fluth in ihrer grössten Höhe, und das Thal zwischen dem lybischen und arabischen Bergzuge bietet den Anblick einer mit zahlreichen Inseln besäeten unendlichen Meerenge.

Im October zieht das Wasser sich gewöhnlich zurück und hinterlässt eine Lage Schlamm auf dem Erdboden. Der Schlamm bildet eine mehr oder weniger dicke Kruste, je nach den Unregelmässigkeiten des Terrains; von der Sonne getrocknet blättert er sich ab und verhärtet an

Digitized by Google

der oberen Seite. Die im letzten Mai von dem Kamsin über die Erde gebreitete Sanddecke verhinderte das Anheften der Schlammdecke an den Boden des vergangenen Jahres. Ich zählte mehr als 500 Schlammlagen in ihrer chronologischen Ordnung, denn ich bemerkte, als der Fluss wuchs, wüste Einstürze seiner Ufer, welche blossgelegt einen merkwürdigen Durchschnitt deutlich erkennbarer Alluvionsschichten zeigten, Dank dem Wehen des Kamsins! wo ein jedes Jahr durch so klare Charaktere verzeichnet ist, wie wir das Alter einer Eiche an ihren Jahresringen erkennen.

Nachdem ich den in Form einer Kruste über den Boden ausgebreiteten Schlamm gesammelt hatte, vervollständigte ich ohne viel Schwierigkeit die Sammlung mit den von dem Flusse während der Ueberschwemmung dahin gerollten Substanzen, indem ich in den stärksten Strom einen Eimer warf, der Sand aus einer Tiefe von 10 bis 15 Meter brachte, der mir nach verschiedenen Versuchen den Boden des Flusses zu bilden scheint und derselbe ist, welchen der Kamsin herbeiführt.

Auf meiner Barke, wo ich kein anderes Getränk hatte als das schmutzige Wasser, das der Fluss mir bot, filtrirte ich dasselbe, um es trinkbarer zu machen; es blieb der leichtere Theil des Schlammes zurück, den man auf der Oberfläche des Nils findet.

In der Meinung, dass eine Analyse des Wassers und der den Boden der Natronseen bildenden Erde Ihnen angenehm sein würde, schicke ich eine Flasche mit beiden. Das Wasser ist am 15. November 1860 von Theben aus geschöpft; es zeigt in dieser Zeit noch nicht die Farbe der Rothweinhefe, welche es während des grössten Theiles des Jahres hat. Ich habe auch etwas von dem dicken und fettigen Schaum gesammelt, welcher in dieser Jahreszeit die Seen bedeckt. Ich filtrirte ihn durch Papier, wobei er seine Farben roth, blau, weiss, violett, die ihn auf seiner ganzen Oberfläche marmoriren, verlor und ein gleichmässiges Aussehen annahm, etwa das Grün der Eichenblätter. Er enthält ein merkwürdiges Insekt.

Die Probe, welche das poröse Gefäss enthielt, ist eine unfruchtbare Erde, welche hie und da immer feuchte Oasen bildet, unbebaut und wüste mitten in einem fruchtbaren und warmen Lande. Ich habe gesagt unfruchtbar, was jedoch nicht ganz trifft; die Oasen tragen eine stachlichte Futterpflanze, welche überall um die Natron-

Digitized by Google

seen wächst. Von den Seen ist mir angegeben, dass sie manchmal nur wie eine weisse Decke daliegen, indem das umliegende Land ihnen das Wasser entzieht. (*Annal. de Chim. et de Phys. Octbr. 1862.*) *Dr. Reich.*

Ueber Kieselsäure.

Nach Arthur H. Church erhält man die Kieselsäure am leichtesten und im reinsten Zustande durch Dialyse. Auf diese Weise dargestellte Säure löst sich viel leichter (bis 14 Proc.) und die Lösung bleibt länger flüssig. Eine solche Lösung von 0,47 Proc. war nach 3 Monaten noch ganz klar und flüssig; eine Lösung frisch bereiteter Kieselsäure, die 3 Proc. wasserfreie Säure enthielt, ward beim Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche erst nach 6 Tagen dick und schied gelatinöse Masse ab. Mit Salzsäure dialysirte Kieselsäure bleibt länger flüssig als mit Schwefelsäure dargestellte; je reiner die Lösung ist, desto länger hält sie sich. — Die Chloride von Baryum, Strontium und Calcium und viele andere Salze geben mit solcher Kieselsäurelösung nicht unmittelbar einen Niederschlag; wässerige Lösungen der alkalischen Erden schlagen dagegen die ganze Substanz auf einmal nieder oder bewirken, wenn sie in ungenügender Menge zugesetzt werden, Abscheidung der übrigen Kieselsäure in gelatinöser Form. Noch rascher findet die Reaction statt, wenn man auf eine solche Lösung die Carbonate von Kalk, Baryt und Strontian einwirken lässt. Ein Milligramm reines pulverförmiges Kalkcarbonat hatte 100 C. C. einer einprocentigen Lösung binnen 10 Minuten in eine feste Gallerte verwandelt. Diese Eigenschaft der gelösten Kieselsäure erklärt das Entstehen der in der Form von Korallen, Muscheln u. s. w. vorkommenden, grösstentheils aus Kieselerde bestehenden Mineralien der Triasgruppe. Church liess auf eine Koralle eine atmosphärische Luft und Kohlensäure enthaltende Lösung von Kieselsäure tröpfeln; die abfliessende Flüssigkeit enthielt viel Kalkcarbonat, aber keine Kieselsäure, die Koralle zuletzt wenig Kalkcarbonat. Die natürlichen Bildungen enthalten oft nicht weniger als 92 Proc. Kieselsäure und haben öfter ein Korn von kohlensaurem Kalk. In ähnlicher Weise erklärt sich das Vorkommen des schönen Quarzsinters in den an Kieselsäure, weniger an Silicaten, reichen Quellen, wie auf Island, zu Luzon auf

Digitized by Google

den Philippinen, in New Zeeland etc.; er enthält oft nicht mehr Alkalien als der gewöhnliche Kiesel. (*Journ. of the chem. Soc. 15. — Chem. Centrbl. 1863. Nr. 5.*) *B.*

Ueber den Meteorit von Alessandria, von A. Schrauf.

In der Nähe von San Giuliano vecchio fand am 3. Februar 1860 Mittags ein Meteorsteinfall statt, welchem eine starke Detonation vorherging. Eine Minute nach der Explosion hörte man in der Luft ein Geräusch, welches man mit dem Getöse eines nahen Hagelwetters vergleichen konnte. Nach vielleicht zwei Minuten sah ein gewisser F. Milaneri zwei Steine aus der Luft fallen, die auf dem Felde gegen 30 Centimeter tief in die Erde eindrangen. Ein Stück davon wurde vom Prof. Missaghi untersucht. Dasselbe hatte eine unregelmässige Form mit rundlichen Erhöhungen, die Oberfläche war glatt, von fast schwarzer Farbe, der Bruch unregelmässig, rauh. Der Stein ritzte leicht das Glas und afficirte die Magnetnadel. Spec. Gew. 3,815. Die Analyse ergab in Procenten:

Kieselerde	37,403
Gediegen Eisen	19,370
Eisenoxyd	12,831
Talkerde	11,876
Thonerde	8,650
Schwefel	3,831
Kalk	3,144
Nickel	1,077
Chrom	0,845
Mangan, Cobalt	Spuren
	98,327.

(*Poggendorff's Annal. 1863. S. 361 — 363.*) *E.*

Physiologische Wirkung der Thalliumsalze.

Paulet fand, dass man das Thallium zu den giftigsten Metallen zählen müsse; es äussert weit heftigere Wirkungen auf den thierischen Organismus, als das Blei. Das kohlensaure Thallion, in sehr kleinen Dosen angewendet, kann ertragen werden und seine Wirkung ähnelt dann sehr derjenigen der Quecksilbersalze. (*Compt. rend. 7. Sept. 1863. p. 494.*) *H. Ludwig.*

Digitized by Google

IV. Literatur und Kritik.

Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharmacie und verwandten Wissenschaften in allen Ländern im Jahre 1862. Redigirt von Professor Dr. Scherer, Prof. Dr. Virchow und Dr. Eisenmann. Verfasst von Prof. Dr. Clarus in Leipzig, Dr. Eisenmann in Würzburg, Dr. Eulenburg in Berlin, Prof. Dr. Fick in Zürich, Prof. Dr. Löschner in Prag, Prof. Dr. Scherer in Würzburg und Prof. Dr. Wiggers in Göttingen. Neue Folge. Zwölfter Jahrgang. 1. Abtheilung. Würzburg, Verlag der Stahel'schen Buch- und Kunsthandlung 1863.

Das Werk zerfällt in 2 Theile. Der erste Theil umfasst den *Bericht über die Leistungen in der Pharmakognosie und Pharmacie von Prof. Dr. Wiggers in Göttingen.*

Unter Literatur für Pharmakognosie und Pharmacie führt der Verf. 73 Werke an, welche im Jahre 1862 darüber erschienen sind.

Vorzüglich lobend spricht sich der Verf. über Duflos' Werk aus: Anweisung und Prüfung chemischer Arzneimittel als Leitfaden bei Visitation der Apotheken etc. Berlin 1862. Bei Springer. Er sagt darüber: Das Werk von Duflos hat in seiner jetzigen zweiten Ausgabe noch so viele Verbesserungen und Erweiterungen erfahren, dass es um noch viel mehr Ansprüche auf Anerkennung und allgemeine Verbreitung macht, als es schon in der ersten Auflage gefunden hatte. Vor vielen ähnlichen Werken hat es den Vorzug, dass es vollständiger und für die chemischen Präparate aller Pharmakopöen berechnet ist, und dass es selbst jüngeren Pharmaceuten einen Leitfaden bei der Uebung in quantitativen analytischen Untersuchungen der als Arzneimittel angewandten chemischen Producte gewährt.

Nicht minder günstig beurtheilend, sagt der Verf. über die unter der Redaction von Dragendorff am 1. Mai 1862 begonnene Pharmaceutische Zeitschrift für Russland, dass dieselbe eine ganz besonders erfreuliche und für die Fortschritte in der Pharmakognosie und Pharmacie sehr hoffnungsvolle Erscheinung, indem in dem so grossartigen und theilweise so schwer von Reisenden zu erforschenden Russland bisher gewiss gar viele Kräfte ruheten, die durch die nun gebotene Gelegenheit ohne Zweifel sowohl zu Arbeiten als auch zu Mittheilungen von erzielten Resultaten und von Nachrichten in Anregung gebracht und belebt werden. In diese rühmende Anerkennung vorgenannter Werke stimmen wir vollkommen ein.

Digitized by Google

I. Pharmakognosie.

A. Pharmakognosie des Pflanzenreichs.

1) Studien allgemein verbreiteter Bestandtheile der Pflanzen.
2) Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

Der Verf. führt in diesem Abschnitte, wie in den nachfolgenden, die Arbeiten und Abhandlungen des Jahres 1862 in der wie in den vorhergehenden Jahrgängen beobachteten Ordnung auf, mit seinen erläuternden und kenntnissreichen Bemerkungen versehen, von welchen hier noch einige Aufnahme finden, um so die Mittheilungen des Archivs noch zu vervollständigen.

Fungi. Lichenes. Algae. Lycopodiaceae. Gramineae. Irideae. Asphodeleae. Colchicaceae. Smilaceae. Palmae. Najadeae. Piperaceae.

Abietineae. Picea vulgaris Link. Aus dem Colophonium dieser Fichte hat Maly den krystallisirbaren Bestandtheil dargestellt, Abietinsäure genannt, beschrieben und analysirt. Dieselbe scheint nicht das von Caillot in dem Terpentin dieser Fichte gefundene Abietin zu betreffen, weil dieses ein indifferentes Harz ist, aber dagegen möglicherweise die Abietinsäure, welche Baup aus dem Harze dieses Baumes in Tafeln krystallisirt erhielt, worüber sich jedoch, da Baup seine Abietinsäure nicht analysirte, nicht bestimmt entscheiden lässt. Maly nennt ferner das angewandte Harz Colophonium, worunter wir bekanntlich eine durch Schmelzen mehr oder weniger veränderte Harzmasse von Coniferen verstehen; ob es nun ein solches war, ist nicht sicher angegeben, was aber doch für die Beurtheilung der Resultate von wesentlicher Bedeutung ist. Das krystallisirbare Harz stellte Lamy auf folgende Weise dar. Das gröblich zerkleinerte Colophonium wurde einige Zeit mit 70- bis 80procentigem Weingeist digerirt, die gebildete Lösung entfernt, die rückständige Harzmasse in 90—92procentigem Weingeist heiss aufgelöst, heiss filtrirt und dann das Filtrat noch heiss mit Wasser vollständig ausgefällt. Nach 8 Tagen hatte sich der ausgeschiedene braune Harzkuchen in eine weiche, braune und reichlich mit Krystallen erfüllte Masse verwandelt, woraus kalter 80procenthaltiger Weingeist die braune Masse so auszog, dass die Krystalle dann durch Pressen zwischen Papier rein erhalten werden konnten.

Die Abietinsäure bildete unregelmässige und glashelle Bruchstücke von Krystallen, welche durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol etwas grössere Krystalle gaben, die meist spitze ovale Blättchen darstellen. Die Säure reagirt sauer, löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc., und bildet mit Ammoniak eine Gallerte.

Auf Grund fernerer Thatsachen erklärt Maly die Abientinsäure = $C^{44}H^{32}O^5$ als die primitive Harzsäure des Fichtenharzes, und die bisher angenommene und ebenfalls krystallisirbare Sylvinsäure = $C^{40}H^{30}O^4$ für ein Verwandlungsproduct davon. Der Referent theilt aber nicht ganz Maly's Ansicht und spricht sich dahin aus: Will man die bisher für die Entstehung des Harzes daraus durch 3 At. Sauerstoff zu HO und $C^{20}H^{15}O^2$ sehr einfach aufgestellte Erklärung nicht mehr gelten lassen, sondern aus dem $C^{20}H^{16}$ oder $C^{40}H^{32}$ das Entstehen einer Säure = $C^{44}H^{32}O^5$ durch Sauerstoff erklären, so dürfte man sicher auf besondere Schwierigkeiten stossen.

Moreae. Morus tinctoria. Delffs erklärt jetzt den von Wagner in dem Gelbholze entdeckten eigenthümlichen Körper, die

Digitized by Google

Moringerbsäure, für nichts anderes als ein mit Farbstoff verunreinigtes Morin, welches in dem Gelbholze die krystallinischen Ablagerungen bilde und welches er nach der Formel $C^{14}H^{14}O^{8}$ zusammengesetzt fand, während Wagner dafür der Formel $C^{48}H^{16}O^{20}$ entsprechende Resultate bekam und dasselbe Morinsäure zu nennen vorschlug, weil er daran Eigenschaften einer schwachen Säure gefunden hatte.

Gegen diese Erklärung glaubt Wagner sich durch folgende vorläufige Bemerkungen vertheidigen zu können:

Das Morin ist sehr schwer und die Moringerbsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, die farblose Lösung des Morins wird durch Eisenchlorid granatroth, durch Alkalien gelb gefärbt und löst sich in Schwefelsäurehydrat mit gelber Farbe auf; die Moringerbsäure wird durch Leim gefällt, durch Eisenoxyd schwarz gefärbt und durch Schwefelsäurehydrat in Rufimorsäure verwandelt.

Die Ablagerungen in dem Gelbholze bestehen grösstentheils aus dieser Moringerbsäure, aber auch aus Morin, Oxydationsproducten von jener Gerbsäure und einem rothen harzartigen Körper.

Polygoneae. Rheum. Die zuerst von Rochleder und Heldt in der *Parmelia parietina* und darauf von Schlossberger und Döpping in der Rhabarber entdeckte Chrysophansäure ist unter Rochleder's Leitung von Pilz auf ihre elementare Zusammensetzung und auf ihr Atomgewicht einer Prüfung unterworfen worden, um dadurch die grosse Differenz in der Formel, welche Rochleder und Heldt dafür $= C^{20}H^{8}O^{6}$ oder $= HO + C^{20}H^{7}O^{5}$ aufgestellt hatten, und welche dann nach den analytischen Resultaten derselben von Gerhardt in seinem Lehrbuche der organischen Chemie zu $C^{28}H^{10}O^{8}$ berechnet worden war, zu beseitigen.

Die angewandte Chrysophansäure war von C. Marquart aus der Rhabarber dargestellt worden und wurde darauf von Pilz vollkommen gereinigt. Die drei damit ausgeführten Elementar-Analysen ergaben dann für Kohlenstoff und Wasserstoff Procentzahlen, welche nicht allein unter sich und mit denen von Rochleder und Heldt, so wie von Schlossberger und Döpping vollkommen übereinstimmen, sondern welche auch so vollständig der Formel $C^{20}H^{8}O^{6}$ entsprechen, dass die von Gerhardt berechnete Formel unmöglich als richtig angesehen werden kann.

Um diese Formel noch weiter zu controliren, behandelte er die Chrysophansäure mit Chloracetyl $= C^{4}H^{3}ClO^{2}$ und erhielt unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas eine Acetyl-Chrysophansäure $= HO + C^{20}H^{5}(2\,C^{4}H^{3}O^{2})O^{5}$, d. h. eine Chrysophansäure, worin 2 H gegen 2 $C^{4}H^{3}O^{2}$ ausgewechselt worden sind.

Diese Säure bildet nur hellgelbe, kleine Prismen, die sich in Alkohol und Aether auflösen, und in der Lösung in Alkohol leicht in Essigsäure und Chrysophansäure verwandeln, wobei sie 2 At. Wasser gebrauchen, dessen Wasserstoff die Chrysophansäure regenerirt und dessen Sauerstoff mit den 2 At. Acetyl 2 At. Essigsäure darstellt.

Thymeleae. Laurineae. Synanthereae. Ericineae. Styraceae. Labiatae. Convolvulaceae. Solaneae. Cordiaceae. Gentianeae.

Menyantheae. Menyanthes trifoliata. Im Bitterklee hat Denzel eine nicht unbedeutende Menge von Jod gefunden, wenig-

Digitized by Google

stens so, dass sich dasselbe schon mit $^1/_2$ Grm. Asche aus der Pflanze in wohlbekannter Weise bestimmt nachweisen lässt. Hierin liegt jedoch nur eine Bestätigung früherer Angaben von Chatin.

Strychneae. Rubiaceae.

Cinchoneae. Cinchona. Die Quinologie fährt in gewünschter Weise fort, in ihren verschiedenen Theilen immer weiter aufgeklärt, berichtigt und vervollkommnet zu werden. Karsten hat zunächst sein Werk: *Florae Columbiae terramque adjacentium* etc. fortgesetzt und folgende drei hierher gehörige Bäume: *Cinchona bogotensis Karsten*, *C. undata Karsten* und *C. Moritziana Karsten*, abgebildet und botanisch charakterisirt.

Diese von Karsten der Gattung *Cinchona* unterstellten drei Bäume gehören jedoch sämmtlich der Gattung *Ladenbergia* an.

Für die Abstammung der Chinarinden liefert das schon früher angedeutete Prachtwerk von Howard (*Illustrat. of the Nueva Quinologia of Pavon. London 1859 — 1862.*) eben so zahlreiche als begründet erscheinende Beiträge, neue und schöne Beweise, wie in der älteren Literatur grosse Schätze ruhen können. Howard hat nun das Verdienst, ein solches Werk in der „*Nueva Quinologia*“ von Pavon als Handschrift bei einem spanischen Botaniker aufgefunden, angekauft und mit Benutzung der ebenfalls von Pavon gesammelten Chinarinden und dessen Herbarium im Madrider Museum in einem der Jetztzeit entsprechendem Gewande herausgegeben zu haben. Die illuminirten Abbildungen und der Druck des Textes in theils lateinischer und theils englischer Sprache sind ausgezeichnet, so dass es eine wahre Freude gewährt, diese so schönen Cinchoneen zu betrachten. Unter den 30 bearbeiteten Cinchona-Arten vermochte er nur von der „*Cinchona pubescens Vahl*“ noch keine getreue Abbildung zu geben.

Wie grossartig die Cultur der Chinabäume nach Prof. de Vry auf Java fortschreitet, nachdem man die Fortpflanzung durch Samen erzielt hat, davon liefern die dem Verf. mitgetheilten Berichte neue Beweise. Während im December 1859 die Anzahl der Chinabäume auf allen Stufen ihrer Entwickelung bis zu 24 Fuss hohen Stämmen bereits schon 100,133 betrug, war sie im December 1860 auf 959,191 und im December 1861 auf 1,160,971 gestiegen, und umfassten sie zu der letzten Zeit

11,504	Cinchona	Calisaya
53	„	succirubra
113	„	lancifolia
1,149,301	„	Pahudiana.

Die Berichterstatter schmeicheln sich mit der Hoffnung, dass die *Cinchona Pahudiana*, deren Rinde bis jetzt sehr ungünstige und schwankende Resultate in Betreff der Chinabasen lieferte, in analoger Art, wie alle Cinchona-Arten in der natürlichen Heimath, fortfahren werde, immer mehr Chinin zu entwickeln und in der Stammrinde niederzulegen, wiewohl Howard solches nicht für wahrscheinlich hält, betrachtet es aber, selbst wenn sie auch nicht damit, sondern nur mit der Erzeugung und Vermehrung der Chinabasen in der Wurzelrinde fortfahren sollte, für einen grossen Gewinn, indem man dann die Stämme einander viel näher, als es sonst wegen einer gehörigen Entwickelung derselben geschehen dürfe, pflanzen und das Chinin etc. aus der Wurzelrinde darstellen könnte.

In Britisch-Indien scheint sich nach zwei neuen Mittheilungen in der Medical Times and Gazette 1861 und 1862 die Cultur

Digitized by Google

der Chinabäume doch ganz anders, wie nach den letzten Nachrichten vermuthet werden konnte, zu gestalten, und sich sowohl auf den Neilherry-Gebirgen, als auf Ceylon und den östlichen Zügen des Himalaya im hoffnungsvollen Betriebe zu befinden. Es ist geglückt, alle werthvollen Cinchona-Arten in die Plantagen einzuführen, fast sämmtlich aus Samen erzogen, welche Pritchett in Peru und Spruce in der natürlichen Chinazone gesammelt und dazu eingesandt hatten.

Nach Scherzer hat ein Pfarrer in Tarija erst kürzlich wieder in den Wäldern zwischen Tarija Cochabemba und La Paz in Bolivia eine neue Cinchona-Art entdeckt, deren Rinde ganz dieselbe Beschaffenheit, wie die von *Cinchona Calisaya* besitzen soll. Die Indianer nennen diese kostbare Rinde *Sucupira.*

Dem Verf. ist aber über den sie liefernden Baum und die Rinde selbst, als in unseren Handel gekommen, noch weiter nichts bekannt geworden.

Oleinae. Araliaceae. Umbelliferae. Berberideae. Menispermeae. Magnoliaceae. Paeoniaceae.

Papaveraceae. Papaver somniferum. Opium gallicum. Von diesem an verschiedenen Stellen in Frankreich erzielten Opium hat Guibourt 11 Arten auf den Gehalt an Morphin geprüft.

Im Durchschnitt haben dieselben einen offenbar durch den Umstand bedingten grossen Gehalt an Morphin herausgestellt, dass man hier nur wahres und kein verfälschtes Opium zu erzielen bemüht war, wie einst schon Biltz in Erfurt, und die Prüfung von einem zu Eyres im Depart. Landes gebauten Opium hat ergeben, wie früher schon Pelletier einmal fand, dass daneben gar kein Narcotin enthalten war.

Aus den Prüfungen des in Frankreich erzielten Opiums auf den Gehalt geht nun hervor, dass das französische Opium nicht allein wenigstens eben so reich an Morphin ist, wie das beste türkische, sondern auch dass es dieses darin noch übertrifft, und man kann daher nur wünschen, dass die Erzielung von Opium in französischen Ländern nicht bloss, wie es fast scheinen will, eine pharmakognostische Liebhaberei bleibe, sondern eine solche Ausdehnung erreichen möge, um allerwärts den medicinischen Bedarf damit decken zu können.

Garantirtes Opium. In Folge einer Aufforderung von Mitscherlich, Schacht etc. hat J. D. Riedel in Berlin angefangen, gutes Opium im Grossen aufzukaufen, zu trocknen, zu pulvern und an Apotheker abzusetzen, aber so, dass er die Güte und den Gehalt an Morphin darin garantirt. Nachdem er nun bereits 100 Pfund eines Opiumpulvers hergestellt hat, worin er den Gehalt von 10 Proc. Morphin garantirt, offerirt er dasselbe in Blechbüchsen zu $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 Pfund, incl. der Blechbüchse das Pfund zu 10 Thlr. — Nach Wiggers Ansicht hat Riedel damit einen höchst glücklichen Gedanken gefasst und ausgeführt, der gewiss eine so allgemeine Anerkennung finden wird, dass Riedel kaum im Stande sein dürfte, allen Anforderungen zu genügen, einerseits weil nun jeder Apotheker im Stande ist, den Anforderungen der neueren Pharmakopöen (die neue Preussische fordert nämlich gerade 10 Proc. Morphin) aus einer sachverständigen und rechtschaffenen Quelle genau nachzukommen, da wohl selten ein Opium des Handels gerade die 10 Proc. Morphin enthalten dürfte, und andererseits weil es dadurch möglich wird, die daran reicheren und ärmeren Sorten genau so zu vermischen, dass die Mischung

Digitized by Google

gerade die 10 Proc. enthält, und dadurch also sie alle zu verwerthen, in so weit sie sonst als zulässig dazu befunden werden.

Cruciferae. Chenepodieae. Canellaceae. Erythroxyleae. Hypocastaneae. Aesculus Hypocastanum. Rochleder's Resultate neuer Untersuchungen der reifen Früchte des Rosskastanienbaumes haben Folgendes ergeben. Er hat darin gefunden:

1) Argyräscin = $C^{108}H^{86}O^{48}$. Ist der schon von Fremy darin erkannte und als ein krystallisirbarer Bitterstoff beschriebene Körper im reinen Zustande. Dasselbe ist ein Glucosid und verwandelt sich durch Säuren in Traubenzucker oder eine Modification davon und in

Argyräscetin = $C^{84}H^{62}O^{24}$. Durch Alkalien spaltet sich das Argyräscin in Propionsäure = $C^6H^6O^4$ und in Aescinsäure.

2) Aphrodäscin = $C^{104}H^{84}O^{64}$. Der von Fremy für Saponin gehaltene Bestandtheil. Spaltet und verwandelt sich sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien in Aescinsäure, und daneben durch Alkalien in Buttersäure = $C^8H^8O^4$ und durch Säuren in Traubenzucker oder eine Modification derselben.

3) Aescinsäure = $C^{96}H^{80}O^{46}$. Diese im Vorhergehenden als Spaltungsproduct vom Argyräsciu und von Aphrodäscin angeführte Säure findet sich in den reifen Samen auch schon gebildet vor. Durch Säuren wird dieselbe wiederum gespalten in Traubenzucker oder eine Modification desselben und in

Teläscin = $C^{72}H^{62}O^{28}$, einen Körper, der durch den Einfluss von Säuren noch weiter gespalten werden kann, nämlich in

Ascigenin = $C^{18}H^{39}O^9$, als Endproduct aller Spaltungen, aber bei dieser zugleich in Traubenzucker und in Mannitan = $C^{12}H^{12}O^{10}$ oder in Modificationen von beiden Zuckerarten.

4) Gelben Farbstoff, welchen Rochleder als ein Glucosid erkannte; bei der Spaltung durch Säuren liefert er ausser Zucker auch Quercetin.

Aquifoliaceae. Euphorbiaceae. Xanthoxyleae. Rutaceae. Zygophylleae. Amyrideae.

Caesalpineae. Tamarindus indica. Von Tamarinden unterscheidet Righini 4 Sorten, nämlich: 1) in Kuchen, 2) hellbraune, 3) schwarze Massen, 4) in Trauben (ganze Früchte von den Antillen).

Die in Kuchen sind bekanntlich die ägyptischen, welche in Griechenland zu schwarzen Massen umgearbeitet werden sollen. Die schwarzen, Samen etc. einschliessenden Massen sind die gewöhnlichen unseres Handels, und die von den Antillen sind bei uns noch sehr selten, aber Righini erklärt sie für die werthvollsten.

Jenen vier Sorten fügt Righini noch eine fünfte hinzu, welche in Frankreich sehr verbreitet sein und durch Vermischung ächter Tamarinden mit einer grossen Menge von dem Mark der Früchte von *Prunus spinosa* bereitet werden soll, also einen groben Betrug einschliesst. Man hat auch angefangen, den antillischen Tamarinden ein gewissenlos hergestelltes Artefact aus Rohrzucker, so wie den Samen und Fasern aus ächten Tamarindenfrüchten zusammen gearbeitetes Mark von levantischen Pflaumen bestehend, zu substituiren.

Dasselbe lässt sich aber dadurch schon von dem wahren Mark aus den antillischen Früchten unterscheiden, dass es wie eine Conserve aussieht und sehr süss schmeckt, während das ächte Tamarinden-

Digitized by Google

mark röthlichbraun, homogen und nicht körnig ist, wenig Samen einschliesst und angenehm süss-säuerlich schmeckt.

Papilionaceae. Sarothamnus Scoparius. Das in dieser Pflanze von Stenhouse entdeckte Spartein ist aufs Neue von Mills chemisch studirt worden. Zunächst suchte er die Zusammensetzung desselben festzustellen, welche Stenhouse = $C^{30}H^{26}N^2$ gefunden hatte, aber nachher aus den analytischen Resultaten desselben von Gerhardt zu $C^{32}H^{26}N^2$ in seinem Lehrbuche berechnet worden war. Mills ist bei seinen Analysen jedoch zu Resultaten gekommen, welche völlig der Formel Stenhouse's entsprechen. Ferner hat Mills verschiedene Salze, einige eigenthümliche Verbindungen und Substitutionsproducte von Spartein dargestellt.

Mimoseae Dryadeae. Spiraceae.

Pomaceae. Pyrus Malus. Landerer erkennt den bei Aepfeln, Birnen und anderen süssen Früchten durch die Fäulniss entstehenden höchst widrigen bitteren Geschmack als einen Bitterstoff, *Carpopikrin* (Fruchtbitter), und er hat mit faulen Aepfeln einige Versuche zur Isolirung daraus angestellt, in Folge welcher er ihn als eine organische Base betrachtet, indem er dabei von einem essigsauren Carpopikrin redet, welche aber noch zu keinem bestimmten Resultate geführt haben.

B. Pharmakognosie des Thierreichs.

Cl. Insecta. Ordo Coleoptera. Ordo Hemiptera. Cl. Phytozoa. Ordo Sponginae. Achilleum lancinulatum. Schwammzucht. Nach dem *„Pharm. Journ. and Transact. 4. 184.“* ist man auf den interessanten Gedanken gekommen, die lebenden Schwämme von Syrien nach dem Meerbusen von Toulon zu transportiren und an den sogenannten Goldinseln (Hyères) einen Versuch zu ihrer Acclimation zu machen. Lamiral war dazu im Anfang Mai d. J. eigens nach Syrien gereist und nachdem die acquirirten lebenden Schwämme bereits am 17. Juni d. J. in Marseille angekommen, erstattete er darüber der *„Société d'acclimation“* einen Bericht, woraus Folgendes ersichtlich ist.

An der syrischen Küste von Skanderum (Alexandretta) bis Saida giebt es drei Arten von Schwämmen, nämlich feine und weiche, feine und harte und gewöhnliche. Die in der See lebenden Schwämme sind mit einer schwarzen, durchsichtigen und gelatinösen Substanz überzogen, die vegetabilischen Granulationen ähnlich erscheint und worin ein Mikroskop weisse und eiförmige Körperchen bemerken lässt. Diese Körperchen sind die Larven der Schwämme für ihre Fortpflanzung, welche, wenn sie reif geworden (Ende Juni bis Anfangs Juli), von dem unaufhörlich durch die Schwämme dringenden Seewasser daraus abgesondert werden, und dann mit Hülfe der daran befindlichen vibrirenden Fäden darin umherschwimmen, bis sie geeignete Felsen treffen, an die sie sich für ihre Entwickelung zu neuen Schwämmen befestigen können. Zur Zeit der Reife der Larven liess nun Lamiral die verschiedenen Arten von Schwämmen durch Taucher aus der See heraufholen, aber so, dass sie nach der möglichst unverletzenden Ablösung vom Boden sogleich in mit Seewasser gefüllte Büchsen gebracht und darin dann nach den erwähnten Inseln transportirt wurden, an deren Küsten man sie nun in steinernen Trögen, die feinen Schwämme bis zu einer Tiefe von 15 Fathoms (90 Fuss), die gewöhnlichen bis zur Tiefe von 20 bis 30 Fathoms versenkt hat, und die Zukunft muss nun lehren, wie ihnen die neue Heimath zusagen wird.

Digitized by Google

C. Pharmakognosie des Mineralreichs. — D. Pharmakognostische Miscellen.

Silphium der alten Griechen. Mit Gründlichkeit hat Schroff nachgewiesen, dass die unter diesem Namen früher so berühmt gewesene Drogue die Wurzelrinde von der in der ehemaligen Kyrene, Nordafrika, einheimischen *Thapsia Silphium Viviani* ist. Sie gehört gleichwie die in Nordamerika von *Thapsia garganica* gebräuchliche Wurzelrinde zu den drastischen Purgirmitteln.

II. Pharmacie.

A) Apparate, Instrumente. B) Operationen. C. Pharmacie der unorganischen Körper.

Hydrogenium. Wasserstoff. *Aqua.* Das Eis scheint, den Angaben von Meister entgegen, nach den Beobachtungen von Dufour allerdings leichter als flüssiges Wasser zu sein. Nachdem derselbe das spec. Gewicht des Eises schon früher nach einer Mittelzahl von 22 Versuchen = 0,9175 gefunden hatte, bekam er jetzt bei 16 neuen Versuchen als Mittelzahl 0,9178, die also mit der früheren sehr nahe übereinstimmt.

Nitrogenium. Phosphorus. Arsenicum. Stibium. Chlorum. Jodum. Carbonicum.

Electropositive Grundstoffe (Metalle).

Kalium. Natrium. Natrium carbonicum crudum. Aus Gossage's geschichtlichen Mittheilungen über die Fabrikation der Soda in England nach Leblanc's Methode erfahren wir, dass gegenwärtig 50 derartige Fabriken in England betrieben werden, dieselben produciren in 1 Woche:

Rohe Soda.....	3000	Tonnen
Krystallisirte Soda..	2000	„
Natronbicarbonat...	250	„
Chlorkalk.....	400	„

Jede Tonne beträgt etwa 2240 Pfund. Alle diese Producte entsprechen für 1 Jahr einem Werthe von wenigstens 2 Mill. Pfd. Sterling. Jede Tonne mit roher Soda kostet 4, mit krystallisirter Soda $4^1/_2$, mit Natronbicarbonat 9 und mit Chlorkalk 10 Pfd. Sterling.

Ammonium. Liquor ammonii caustici. Zur Bereitung eines reinen Ammoniakliquors hat Fresenius in dem bisherigen Verfahren sehr zweckmässige Veränderungen angegeben. Zur Entwickelung dient ein einer Destillirblase ähnlich gearbeitetes Gefäss von Gusseisen, welches seitwärts von der zur Einbringung der Masse dienenden und luftdicht verschliessbaren Halsmündung einen Tubus für das das Gas ableitende Rohr hat. Der durch Schrauben auf die Halsmündung zu befestigende Deckel hat in der Mitte auch einen durch Kork zu verschliessenden Tubus, um am Ende durch Abziehen desselben die vollendete Entwickelung des Ammoniakgases und bei etwaigen Verstopfungen als Sicherheitsventil geöffnet werden zu können. Zur Ableitung des Gases wird in den dazu bestimmten Tubus ein starkes Bleirohr ein für alle Mal mit einer Mischung von Leinölfirniss und Mennige eingekittet, welches bis auf den Boden einer etwas Wasser enthaltenden, 2halsigen Waschflasche von Gusseisen hinabreicht und in den dafür bestimmten Tubus ebenfalls für immer mit dem erwähnten Kitte befestigt wird. An dieser Waschflasche sind aussen seitlich 2 Tubus angebracht und in einem derselben ein 2schenkliges Glasrohr eingekittet, um den Wasserstand erkennen zu können. In den zweiten Tubus desselben

Digitized by Google

ist der Hals einer tubulirten Vorlage eingekittet, in deren seitlichen Tubus mittelst eines Korks ein Gasrohr gesteckt ist, welches mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gesetzt wird, und das Gas in diesen führt. An der den Wasserstand zeigenden Glasröhre entgegengesetzten Seite ist nahe über dem Boden der eisernen Wasserflasche ein Tubus angebracht, in welchem ein einschenkliges Rohr angebracht, welches sich in ein Kautschukrohr mit Quetschhahn endigt, um das unreine ammoniakhaltige Wasser aus der Flasche dadurch abfliessen lassen zu können. Das entwickelte Gas gelangt also in den Liebig'schen Kühler, welcher oft mit kaltem Wasser gespeist werden muss, um dadurch das am Ende der Operation mit dem Gas kommende heisse Wasser abzukühlen und auch das durch Absorption des Ammoniakgases sich erhitzende Wasser von vornherein gut abgekühlt zu erhalten. Das aus dem Rohre des Liebig'schen Kühlers kommende Gas führt man durch eine an jenes mittelst eines Kautschukrohrs befestigte Röhre in das zur Aufnahme bestimmte reine Wasser. Als Vorlage zu letzterem wendet Fresenius einen grossen Vitriolölballon an, für kleinere Mengen jede dazu passende und zum Abkühlen geeignete Vorlage.

Um den Rückstand sehr leicht aus dem Entwickelungsgefässe herausbringen zu können, empfiehlt Fresenius einen Theil des Salmiaks durch schwefelsaures Ammoniak zu ersetzen, indem der entstehende Gyps das Zusammenbacken und Erhärten des basischen Chlorcalciums verhindert. Fresenius vermischt daher einerseits 13 Th. krystallisirten Salmiak mit 7 Th. schwefelsaurem Ammoniak in linsengrosse Stückchen zerkleinert. Andererseits löscht man 20 Th. Kalk mit 8 Th. Wasser, bringt das entstandene pulverige Hydrat und jene Ammoniaksalzmischung in abwechselnden Schichten über einander in das eiserne Entwickelungsgefäss, giesst noch 16 Th. Wasser darüber, setzt das Gefäss mit der vorhin beschriebenen Auffangungs-Vorrichtung in Verbindung und beginnt die Entwickelung. Zur Aufnahme des Gases giesst man in die letzte Vorlage 42 Th. reines Wasser.

In den ersten Stunden ist nur wenig Feuer nöthig, und nach 5—6 Stunden ist der grösste Theil des Ammoniaks übergegangen. Von nun an folgt wegen der nöthigen stärkeren Erhitzung mit dem Ammoniakgas so viel Wasser, dass aus dem Liebig'schen Kühler kein Gas, sondern nur ammoniakhaltiges Wasser hervorkommt, und wenn dann in der auf dem Tubus der eisernen Waschflasche angebrachten tubulirten Vorlage weisse Nebel bemerkt werden, muss die Vorlage abgenommen und durch eine andere ersetzt werden, um von da an noch nachfolgendes trübes und wenig Ammoniak enthaltendes Wasser für andere Zwecke aufzufangen.

Calcium. Magnesium. Ferrum. Spir. sulphur.-aether. martiatus.

In dem *„Berigten van de Nederlandsche Maatschappij ter bevordering der Pharmacie, Mai 1862. No. 12. p. 139“* wird eine ärztliche Verordnung abgehandelt, nach welcher eine Mischung von 3 Drachmen *Spirit. sulphur. aeth. mart.* und 4 Drachmen *Spirit. nitrico-aethereus* als Tropfen verabreicht werden soll. Die Anfertigung dieser Mischung hat zu einer Beobachtung geführt, welche von Aerzten und Pharmaceuten sehr zu beachten ist. Gleich nach der Mischung jener farblosen Flüssigkeiten bekam die Mischung eine dunklere und sehr bald fast ganz schwarze Färbung, und in der Meinung eines Irrthums wurde die Mischung wiederholt, aber stets mit demselben Resultat. Da nun kein Irrthum mehr

Digitized by Google

vorliegen konnte, so musste die Ursache der Färbung in einer Reaction der Bestandtheile jener Materialien auf einander liegen, und als man sich dann vorstellte, dass das salpetrigsaure Aethyloxyd im *Spirit. nitrico-aeth.* zersetzt und unter anderen Producten auch Stickoxyd geliefert haben müsse, was dann auf das Eisenchlorür in dem *Spir. sulph. aeth. mart.* einwirke, entwickelte man auf die bekannte Weise Stickoxydgas, leitete dasselbe sowohl in dieses Arzneimittel, als auch in eine wässerige Eisenchlorürlösung, und beide Flüssigkeiten bekamen dadurch dieselbe Färbung, wodurch die Ursache derselben als erklärt angesehen wurde.

Ferro-Natron pyro-phosphoricum oxydatum liquidum. Dieses von dem Erfinder Leras fabricirte und unter dem Namen „*Phosphate de fer soluble*" marktschreierisch für einen enormen Preis allerwärts und so auch nach Russland in den Handel gebrachte Geheimmittel wird nach Schuppe nach folgender von ihm gegebener Vorschrift bereitet. Man reibt 2 Gr. pyrophosphorsaures Eisenoxyd, $4^1/_2$ Gr. pyrophosphors. Natron und 7 Gr. krystallisirtes schwefelsaures Natron in einem Mörser mit der nöthigen Menge Wasser bis zur Lösung zusammen und verdünnt dieselbe so, dass sie genau 2 Unzen beträgt. Wiggers bemerkt hierzu, dass man bei dieser Art der Bereitung das Glaubersalz auch ganz weglassen könne.

Manganum. Cuprum. Plumbum. Bismuthum. Hydrargyrum. Argentum.

D. Pharmacie der organischen Körper.

1) Pflanzensäuren. 2) Organische Basen. 3) Eigenthümliche neutrale organische Stoffe. 4) Alkohole. Allyl-Alkohol.

Die Bereitung des für die künstliche Erzeugung von Senföl wichtig gewordenen *Allyljodürs* ist von Dragendorff mit amorphem Phosphor versucht und auf folgende Weise sehr zweckmässig erkannt worden. Man suspendirt 1 Th. amorphen Phosphor durch Reiben in 3 Th. Glycerin, welches vorher möglichst entwässert worden war, bringt die Mischung in eine tubulirte Retorte, und trägt $8^1/_2$ Th. zerriebenes Jod in kleinen Portionen nach einander hinein. Die Retorte ist vorher mit einem Liebig'schen Kühlapparate in Verbindung gesetzt. Wird in den ersten Stunden die Retorte gut abgekühlt erhalten, so findet weder eine stürmische Reaction in der Masse noch deswegen ein Verlust an Jod statt, und es destillirt von selbst viele Jodwasserstoffsäure ab, deren rückständiger Rest dann, wenn die Wirkung in der Masse nachlässt, durch Erhitzen aus dieser noch ausgetrieben wird und die man mittelst der Ausflussspitze des Liebig'schen Kühlers in destillirtes Wasser führt und von diesem absorbiren lässt, um sie anderweitig verwerthen zu können.

Nach Austreibung der Jodwasserstoffsäure aus der Masse erhitzt man dieselbe stärker und fängt auf, was von + 100° übergeht. Das destillirte *Allyljodür* wird mit etwas kalihaltigem und dann mit reinem Wasser geschüttelt, durch Chlorcalcium entwässert und bei 101° rectificirt. *Allyljodür* auf diese Weise dargestellt hält Dragendorff für die Bereitung von Senföl vollkommen geeignet, über dessen Herstellung er weitere Versuche anstellen will.

5) Olea volatilia. Kreosotum condensatum.

Unter dem Namen verdicktes Kreosot empfiehlt Martin eine gallertartige Mischung von 3 Th. Kreosot und 2 Th. Collodium, um sie anstatt des reinen Kreosots zum Stillen von Zahnweh anzuwenden. Man kann diese Mischung gut an den Zähnen appliciren,

Digitized by Google

ohne dass das Kreosot an andere Theile der Mundhöhle gelangt und an derselben Schmerzen verursacht.

E. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

Candelae. Emulsiones. Extracta. Linimenta. Linimentum saponato-camphoratum.

Nach Frederking wird ein ganz vorzüglicher durchsichtig bleibender Opodeldoc auf folgende Weise erhalten. Man digerirt 6 Unzen Stearinsäure (Stearin) und 3 Unzen krystallisirtes kohlensaures Natron mit 64 Unzen *Spiritus Vini rectificatissimus*, bis sie sich unter Brausen aufgelöst haben, filtrirt noch heiss, löst $12^1/_2$ Drachmen Campher, 5 Drachmen Rosmarinöl und 2 Drachmen Thymianöl darin auf, mischt noch 4 Unzen Alkohol und 4 Unzen *Liquor Ammonii caustici spirituosus Dzondi* hinzu und lässt erkalten. In diesem Opodeldoc finden durchaus keine krystallinischen Ausscheidungen statt.

Morsuli. Da die gewöhnliche Kochung des Zuckers zur Tafelconsistenz eine zeitraubende Arbeit ist und dennoch steinharte, saft- und kraftlose Morsellen zur Folge hat, so wird in No. 21. der Pharmaceutischen Zeitung angerathen, gleich von Anfang an nicht mehr Wasser anzuwenden, als zur Consistenz erforderlich ist, und demnach z. B.

Morsuli Zingiberis vortrefflich beschaffen und schmeckend auf folgende Weise zu bereiten:

Rec. Caryophyll. arom. ℈j
Cinnamomi acut. ℈jj
Rad. Zingiberis $1^3/_4$ Unzen
Sacchari albi 32 Unzen
Aq. Rosar. 5 Unzen.

Der Zucker wird mit dem Rosenwasser übergossen, damit ohne Rühren und rasch bis gerade zum Auflösen zum Kochen erhitzt, dann setzt man die beiden ersten Gewürze als Pulver und den Ingwer in kleine Stückchen zerschnitten hinzu und giesst umgerührt sogleich in die bekannten Formen aus.

Olea cocta. Pastae. Pastilles. Pilulae. Pulveres. Syrupi Trochisci. Tincturae.

F. Geheimmittel.

Le Roi hat seinem Kräuterthee nun auch ein hygeistisches Kräutergepulver angereiht. Nach Hager's Ansicht bekommt man durch Vermischen von

30 Th. Bittersalz
12 „ Farinzucker
12 „ *Hordeum praeparatum*
6 „ Bittersüssstengel
40 „ Sennesblätter

in feinen Pulvern ein wohl ganz gleich zu achtendes Product, aber natürlich viel wohlfeiler als 15 Sgr. für 2 Unzen, wofür es der Geheimmittelfabrikant Ober-Sanitätsrath und Hofmedicus Dr. Le Roi in Schachteln durch Ohme und Müller in Braunschweig feilbietet.

Daubitz's Hämorrhoidal-Kräuterliqueur hat nach Hager solche Bestandtheile, dass man ihn nach folgendem Recept ganz entsprechend selbst würde darstellen können:

Digitized by Google

Rec. Bolet. Laricis
Rad. Rhei ana pt. 2
„ Zedoariae
„ Angelicae
„ Gentianae
„ Galangae
Elect. Thergac.
Croci ana pt. 1
Sacch. alb. pt. 50
Spir. frument. pt. 4000.

Macera per biduum. Colaturae admisce Liquorem filtratam, paratum macerando ex

Aloes
Myrrhae ana pt. 1
Aq. frigid. pt. 15.

Per biduum sepone et filtra.

Cruse's Patent-Kropfpulver. Ist nach Hager ein Gemisch von

Sal. culinar. pt. 25.
Sulph. sublimat. pt. 10
Sem. foenigraeci pt. 25
Bacc. Juniperi pt. 25
Rad. Gentianae
Sem. foeniculi ana pt. 3—5

in Gestalt von groben Pulvern, wovon 26 Loth zu $7\frac{1}{2}$ Sgr., zum Ankauf offerirt werden.

Solbrig's Mittel gegen Sommersprossen. Nach einer genaueren Untersuchung dieses Mittels scheint dasselbe nicht eine einfache Tinctur der weissen Niesswurzel, wie Hollandt behauptet, zu sein. Durch Geruch, Geschmack, Reactionen und anderweitige Darstellungs-Versuche bekam er endlich nach folgendem Recept:

Rec. Rad. Hellebor. alb.
„ Arnicae
„ Pyrethri ana 1 Unze
Styrac. calam 2 Drachmen
Alkoh. Vini 15 Unzen

Digere et post filtrat. adde

Ol. bergamott.
„ Citri q. s. ad Od. grat.

ein Product, was von dem Sollbrig'schen Mittel nicht zu unterscheiden ist.

Der zweite Theil enthält den Bericht über die Leistungen in der Pharmakodynamik und Toxikologie von Prof. Dr. Julius Clarus in Leipzig.

Da dieser Theil nur Bedeutung für den Mediciner hat, so können wir denselben nur hier anzeigend berühren und die Aerzte darauf aufmerksam machen.

Was nun den ersten Theil des Werkes betrifft, so entspricht er vollkommen den bisherigen Berichten und verdient allseitige Aufmerksamkeit. Dr. Bley.

Digitized by Google

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten.
1863. No. 4.

Arzneitaxe, Königl. preussische, für 1863. gr. 8. (64 S.) Berlin, Gärtner. geh. baar n. 1/3 ℛ.

— — dieselbe für die Hohenzollernschen Lande für 1863. (64 S.) gr. 8. Ebd. geh. baar n. 1/3 ℛ.

Bädeker, F. W. J., die Eier der europäischen Vögel nach der Natur gemalt. 10. (Schluss-) Lief. gr. Fol. (VIII u. 36 S. m. 8 Chromolith.) Iserlohn, Bädeker. à n. 4 ℛ.

Berg, Dr. O. C. u. C. F. Schmidt, Darstellung u. Beschreibung sämmtl. in der Pharm. boruss. aufgeführten officinellen Gewächse. 31. u. 32. Heft. gr. 4. (24 S. u. 12 color. Steintaf.) Leipzig, Förstner. à n. 1 ℛ. (1—32. n. 31 2/3 ℛ.)

Bertolonii, Prof. Dr. Ant., Flora Italica cryptogama. Pars II. Fasc. 1. gr. 8. (128 S.) Bononiae 1862. (Wien, Sallmeyer u. Comp.) geh. n. 1 ℛ. (I—II. 1. n. 6 1/6 ℛ.)

Brefeld, Geh. Med.- u. Reg.-Rath Dr. Frz., die Apotheke. Schutz od. Freiheit? gr. 8. (178 S.) Breslau, L. Trewent. geh. 1 ℛ.

Bronn, Prof. Dr. H. G., die Classen und Ordnungen des Thierreichs. Fortges. v. Prof. Dr. Wilh. Käfferstein. 3. Bd. Weichthiere (Malacozoa). 26. u. 27. Lief. Lex.-8. (S. 833—912 mit 5 Steintaf., 5 Bl. Erklärung. und eingedr. Holzschn.) Leipzig, C. F. Winter. geh. à n. 1/2 ℛ. (I—III. 27. u. 21 ℛ 24 *sgr.*)

Colnet d'Huart, Prof. Dr. de, Determination de la relation qui existe entre la chaleur rayonnante, la chaleur de conductibilité et la chaleur latente. gr. 8. (64 S. mit 1 Steintaf.) Luxemburg, Bück. geh. n. 2/3 ℛ.

Cramer, Prof. Dr. C., physiologisch-systematische Untersuchung über die Ceramiaceen. 1. Heft. gr. 4. (V u. 130 S. mit 13 Steintaf.) Zürich, Schulthess in Commiss. n. 3 ℛ 6 *sgr.*

Dachauer, Dr. Gust., chem. Taschenwörterbuch. br. 8. (IV u. 102 S.) München, Gummi. geh. n. 1/2 ℛ.

Dietrich, Dr. Dav., Deutschlands kryptogam. Gewächse in Abbild. 2. Ausg. 1. Bd. 9. u. 10. Heft. (à 10 color. Kupftaf.) gr. 4. Jena, Suckow. à n. 18 *sgr.*

Dove, H. W., die Stürme der gemässigten Zone, mit besond. Berücksichtig. der Stürme des Winters 1862—63. gr. 8. (120 S. mit 1 chromolith. Karte.) Berlin, D. Reimer. geh. 3/4 ℛ.

Encyklopädie, allgem., der Physik. Bearb. von P. W. Brix, G. Decher, F. C. O. v. Feilitzsch, F. Grashoff, F. Harms etc. Herausg. v. Gust. Karsten. 13. Lief. Lex.-8. Leipzig, Voss. geh. n. 2 2/3 ℛ.

Flora von Deutschland. Herausg. v. Dir. Prof. Dr. F. L. v. Schlechtendal, Prof. Dr. L. E. Langethal u. Dr. E. Schenk. XIX. Bd. 11. u. 12. Lief. Mit 20 col. Kpftaf. 8. (40 S.) Jena, Mauke. geh. à n. 1/3 ℛ.

— dieselbe. 3. Aufl. XVIII. Bd. 1. u. 2. Lief. Mit 16 col. Kpftf. 8. (32 S.) Ebd. geh. à n. 1/3 ℛ.

— dieselbe. 4. Aufl. XIII. Bd. 9. u. 10. Heft. Mit 16 col. Kpftf. 8. (32 S.) Ebd. geh. à n. 1/3 ℛ.

Digitized by Google

Fresenius, Geh. Hofr. Prof. Dr. R., Analyse des Kaiser-Brunnens und des Ludwig-Brunnens zu Homburg v. d. Höhe. gr. 8. (38 S.) Wiesbaden, Kreidel's Verl. geh. n. 1/3 ℛ.

Frey, Prof. Dr. Heinr., das Mikroskop u. die mikroskopische Technik. Ein Handbuch für Aerzte u. Studirende. Mit 228 Fig. in eingedr. Holzschn. und Preisverzeichnissen mikroskopischer Firmen. Lex.-8. (IV u. 472 S.) Leipzig, Engelmann. geh. n. 2 2/3 ℛ.

Fuhlrott, Prof. Dr. Carl, das Quellwasser oder Grundzüge der Quellenkunde. gr. 8. (26 S.) Elberfeld, Mebus & Comp. in Commiss. geh. baar n. 1/6 ℛ.

Gerding, Dr. Th., Taschenlexikon der Chemie und der damit verbundenen Operationen. 5. Lief. br. 8. (S. 449—560.) Leipzig, Baumgärtner. geh. à 1/2 ℛ.

Göppert, Geh. Med.-Rath Dr. Prof. H. R., die officinellen Gewächse europäischer botanischer Gärten, insbesond. die des k. botan. Gartens der Universität Breslau. gr. 8. (39 S.) Hannover, Hahn. geh. n. 1/6 ℛ.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie. 4. umgearb. Aufl. Mit in den Text eingedr. Holzschn. 1. Bd.: Lehrbuch der physikal. u. theoret. Chemie v. H. Buff, H. Kopp u. F. Zamminer, Proff. 2. Abth. 2. Aufl. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. n. 5 ℛ.

— dasselbe. 2. Bd. Ausführliches Lehrbuch der anorgan. Chemie v. Med.-Rath Prof. Dr. Fr. Jul. Otto. 4. umgearb. Aufl. 1ste Abth. 1. u. 2. Lief. 2. Abth. 1. u. 2. Lief. und 3. Abth. 1. u. 2. Lief. gr. 8. (à Abth. 192 S.) Ebd. geh. à Lief. n. 1/2 ℛ.

Grassmann, Rob., die Weltwissenschaft oder Physik. 1. Theil. gr. 8. Stettin 1862, Grassmann. geh. 12 *sgr.*

Hager, Dr. Herm., Commentar zu der 7. Ausg. der Pharmacopoea borussica. 3. Heft. gr. 8. (S. 225—336 mit eingedr. Holzschn.) Lissa, Günther's Verlag. à 1/2 ℛ.

Hallier, Ernst, die Vegetation auf Helgoland. Mit 4 lith. Taf. Abbild. 2te mit einer vollständ. Flora verm. Ausg. 8. (III u. 56 S.) Hamburg, O. Meissner's Verl. 1/4 ℛ: geb. 9 *sgr.*

Handwörterbuch der reinen u. angewandten Chemie. Bearb. in Verbindung mit mehr. Gelehrten u. red. von Dr. H. v. Fehling und Dr. H. Kolbe, Proff. Mit zahlr. in den Text gedr. Holzschn. 8. Bd. 7—9. Lief. (In der Reihe die 53—55. Lief.) gr. 8. (S. 769—1085. Schluss.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. à n. 2/3 ℛ.

Henkel, Prof. Dr. J. R., Atlas zur medicinisch-pharmaceutischen Botanik, die Analysen der wichtigsten Pflanzenfamilien enth. Lex.-8. (54 Steintaf. mit 21 S. Text.) Tübingen, Laupp. In Mappe n. 4 ℛ.

Heyer, Prof. Dr. Carl, Phanerogamen-Flora der Grossh. Provinz Ober-Hessen u. insbesond. der Umgegend von Giessen. Nach dem Tode des Verf. bearb. und herausg. v. Prof. Dr. Jul. Rossmann. gr. 8. (VIII u. 482 S.) Giessen, Ferber. geh. n. 1 ℛ 6 *sgr.*

Hoffmann, Prof. Herm., Icones analyticae fungorum. Abbild. u. Beschreib. v. Pilzen, mit besond. Rücksicht auf Anatomie und Entwickelungsgeschichte. 3. Heft. Fol. (S. 57—79 mit 6 col. Kupftaf.) Giessen, Ricker. In Mappe à n. 2 2/3 ℛ.

— Doc. Dr. Rob., Theoretisch-praktische Ackerbau-Chemie nach dem heutigen Standpuncte der Wissenschaft u. Erfahrung für

Digitized by Google

die Praxis fasslich dargestellt. Mit Abbild. in eingedr. Holzschnitten u. Tab. In 5 Lief. 1. Lief. gr. 8. (111 S.) Prag, André. geh. n. $^1/_2$ ₰.

Jessen, Doc. Dr. Carl F. W., Deutschlands Gräser und Getreidearten zu leichter Erkenntniss nach dem Wuchse, den Blättern, Blüthen und Früchten zusammengestellt u. für die Land- und Forstwirthschaft nach Vorkommen und Nutzen ausführlich beschrieben. Mit 208 eingedr. Holzschn. Lex.-8. (XII u. 300 S.) Leipzig, T. O. Weigel. geh. n. 3 ₰.

Karsten, Prof. Dr. H., Entwickelungs-Erscheinungen der organischen Zelle. gr. 8. (23 S. mit 1 Steintaf.) Berlin. (Leipzig, Barth.) geh. 6 *sgr.*

Kirchhoff, G., Untersuchungen über das Sonnenspectrum u. die Spectren der chemischen Elemente. 2. Th. Mit 2 chromolith. Taf. gr. 4. (16 S.) Berlin, Dümmler's Verl. in Commiss. cart. n. $^5/_6$ ₰. (1. 2. n. $2^1/_6$ ₰.)

Kolbe, Prof. Dr. Herm., ausführl. Lehrbuch der organ. Chemie. Mit in den Text gedr. Holzschn. (A. u. d. T.: Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der Chemie. 3. umgearb. Aufl. 3. u. 4. Bd.) gr. 8. (S. 593 — 864.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. à n. $^1/_2$ ₰.

Kühn, Prof. Dr. Otto Bernh., das Cyan und seine anorganischen Verbindungen nebst dem Mellon. gr. 8. (VIII u. 320 S.) Leipzig, Abel. geh. n. $2^2/_3$ ₰.

Landolt, Prof., Analyse der neuen Soolquelle zu Salzkotten. gr. 8. (16 S.) Salzkotten, Grasso. geh. 2 *sgr.*

Larssen, Frdr., das Verhältniss des spec. Gewichts der Kartoffeln zu ihrem Gehalt an Trockensubstanz und Stärkemehl. Eine agriculturchemische Untersuchung. Mit 1 lith. Taf. in Farbendruck. gr. 8. (53 S.) Dorpat, Gläser's Verl. geh. n. $^1/_2$ ₰.

Liebig, Just. v., über Francis Bacon v. Verulam u. die Methode der Naturforschung. gr. 8. (VII u. 64 S.) München, literar.-artist. Anstalt. geh. n. 12 *sgr.*

— Rede in der öffentlichen Sitzung der K. Akad. der Wissensch. am 28. März 1863, zur Feier ihres 104. Stiftungstages. gr. 4. (46 S.) München, Franz. geh. baar n. 21 *sgr.*

Martius, Dr. Car. Frid. Phil. de, Flora Brasiliensis sive enumeratio plant. in Brasilia hactenus detectarum. Fasc. XXXIII—XXXV. gr. Fol. (392 S. mit 59 Steintaf.) Leipzig, Fr. Fleischer in Commiss. geh. n. 22 ₰ 26 *sgr.* (I—XXXV. n. n. 336 ₰ 11 *sgr.*)

Mohr, Med.-Rath Dr. Fr., Commentar zur preuss. Pharmakopöe nebst Uebersetzung des Textes. 3. umgearb. Aufl. Nach der 7. Auflage der Pharm. boruss. bearb. Mit in den Text gedr. Holzschn. 1. Lief. gr. 8. (XI u. 96 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. geh. n. $^1/_2$ ₰.

Muspratt's theoret., prakt. und analyt. Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Frei bearb. von Dr. F. Stohmann. Mit über 1500 in den Text eingedr. Holzschn. 2. verb. u. verm. Aufl. (In ca. 80 Lief.) 1. Bd. 1—3. Lief. gr. 4. (Sp. 1—192.) Braunschweig, Schwetzschke u. Sohn. geh. à Lief. n. 12 *sgr.*

Rabenhorst, Dr. L., die Algen Europas. (Fortsetz. der Algen Sachsens. resp. Mittel-Europas.) Decade 41—56. (resp. 141—156.) gr. 8. (à circa 10 Blatt mit aufgekl. Pflanzen.) Dresden, am Ende. cart. baar à n. n. $^5/_6$ ₰.

Ramann, G., die Erdbildung oder die Entstehung und Zusammensetzung der Erdrinde. 3. Aufl. gr. 8. (32 S.) Erfurt, Körner's Verl. geh. 3 *ngr.*

Digitized by Google

Regnault-Strecker's kurzes Lehrbuch der Chemie. 2. Bd. A. u. d. T.: Kurzes Lehrbuch der organ. Chemie. Von Prof. Dr. Ad. Strecker. Mit in den Text gedr. Holzschn. 4te verb. Aufl. 8. (XXV u. 726 S.) Braunschweig, Vieweg u. Sohn. geh. n. 2 ₰.

Reichenbach fil., Prof. Dr. Heinr. Gust., Xenia Orchidacea. Beiträge zur Kenntniss der Orchideen. 2. Bd. 3. Heft. gr. 4. (S. 49—72 mit 5 schw. u. 5 col. Kpftaf.) Leipzig, Brockhaus. à n. 2⅔ ₰.

Ruchte, S., Repetitorium der Chemie. 71 Fragen aus der Chemie für Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten. br. 8. (VIII u. 388 S. mit eingedr. Holzschn.) München, Gummi. geh. n. 1½ ₰.

Salm-Reifferscheid-Dyk, Jos. Princeps de, Monographia generum Aloes et Mesembryanthemi. Fasc. VII. Imp. 4. (17 zum Theil col. Steintaf.) Bonn, Cohen & Sohn. In Mappe n. 3 ₰. (compl. n. 43 ₰.)

Schacht, Dr. J. E. u. F. W. Laux, Preise von Arzneimitteln, welche in der 7. Aufl. der preuss. Landes-Pharmakopöe nicht enthalten sind. Anhang zur K. preuss. Arzneitaxe für 1863. gr. 8. (64 S.) Berlin, Gärtner. geh. baar n. ⅓ ₰.

Schleiden, Dr. M. J., über den Materialismus der neueren deutschen Naturwissenschaft, sein Wesen und seine Geschichte. gr. 8. (57 S.) Leipzig, Engelmann. geh. 12 *sgr.*

Schlikum, O., der chemische Analytiker. gr. 8. (VI u. 179 S. mit 11 Tab.) Neuwied 1864, Heuser. geh. 1 ₰.

Schnitzlein, Prof. Dr. Adalb., Analysen zu den natürlichen Ordnungen der Gewächse und deren sämmtlichen Familien in Europa. Phanerogamen auf 70 Taf. mit 2500 Fig. Neue Titel-Ausgabe. (In 10 Lieferungen) 1. Lief. gr. Fol. (7 Steintaf. taf. mit 60 S. Text in gr. 4.) Erlangen 1858, Palm u. Enke. n. 12 ₰.

Schultze, Dir. Prof. Max., das Protoplasma der Rhizopoden und der Pflanzenzellen. Ein Beitrag zur Theorie der Zelle. Lex.-8. (IV u. 68 S.) Leipzig, Engelmann. geh. 16 *sgr.*

Seemann, Dr. Berth., die Palmen. Populäre Naturgeschichte derselben. Deutsch bearb. v. Dr. Bolle. 2. Aufl. Mit 8 Illustrat. gr. 8. (XI u. 368 S.) Leipzig, Engelmann. geh. 2 ₰.

Seubert, Hofr. Prof. Dr. Mor., Excursionsflora für das Grossherzogthum Baden. 8. (LIV u. 244 S.) Stuttgart, Engelhorn. cart. 1 ₰.

Stein, Prof. Dr. Frdr., über die Hauptergebnisse der neuern Infusorienforschungen. 8. (29 S.) Wien, Gerold's Sohn. geh. n. n. ⅙ ₰.

Sturm, Dr. J. W., Enumeratio plantarum vascularium cryptogamicarum Chilensium. Ein Beitrag zur Farn-Flora Chile's. gr. 8. (52 S.) Nürnberg 1858. (Leipzig, Hinrich's Verl.) geh. baar n. n. 16 *sgr.*

Vogel, Prof. Dr. Aug., praktische Uebungsbeispiele in der quantitativ chemischen Analyse, mit besond. Rücksicht auf die Werthbestimmung landwirthschaftlicher u. technischer Producte. 3. Aufl. Mit 1 lith. Taf. gr. 8. (68 S.) Erfurt, Kerner's Buchhandl. geh. n. ⅓ ₰.

Wagner, Herm., Arznei- u. Giftgewächse. 3. u. 4. Lief. No. 51—100. Fol. (26 Bl. mit aufgekl. Pflanzen.) Bielefeld, Helmich. In Mappe à n. ½ ₰.

Digitized by Google

Wagner, Herm., Gras-Herbarium. 8. Lief. 30 Gräser und Halbgräser. Fol. (15 Bl. mit aufgekl. Pflanzen.) Ebd. in Mappe n. $17\frac{1}{2}$ *sgr.*

Willkomm, Prof. Dr. Mor., Führer ins Reich der deutschen Pflanzen, eine leicht verständliche Anweisung, die in Deutschland wildwachsenden und häufig angebauten Gefässpflanzen schnell und sicher zu bestimmen. Mit 7 lith. Taf. u. 645 eingedr. Holzschn. nach Zeichnungen des Verf. 2. Halbbd. gr. 8. (X u. S. 287—687.) Leipzig, Mendelssohn. geh. n. $1\frac{2}{3}$ ₰.

Wöhler, F., Grundriss der Chemie. 2 Theile. gr. 8. Berlin, Duncker u. Humblot. n. 2 ₰ 3 *sgr*

(Inhalt: I. Grundriss der unorgan. Chemie. 13. umgearb. Auflage. (VIII u. 287 S.) n. 27 *sgr.*

II. Grundriss der organischen Chemie. 6. umgearb. Aufl. Bearb. vom Privatdoc. Dr. Rud. Fillig. (XVI u. 396 S.) n. 1 ₰ 6 *sgr.*

Mr.

Berichtigung.

In einer Notiz über Milchprüfung von Herrn Dr. Schlienkamp im Archiv der Pharmacie (Bd. CXVI. S. 125) heisst es u. a.:

„Bei der hiesigen (in Düsseldorf gebräuchlichen) Milchwage ist das Volum des Schwimmers zur Skala wie .. 150 zu 1,

„bei Wittstein's Wilchwage wie..... 148 zu 1;"

um damit anzudeuten, dass beide Milchwagen miteinander übereinstimmen.

Hier waltet aber ein Missverständniss ob, denn ich habe a. a. O. (Archiv der Pharm. Bd. CXV. S. 33) ausdrücklich gesagt, dass der jenige Aräometer, welchen ich zur Prüfung des specifischen Gewichtes der Mineralwässer aus Glas habe anfertigen lassen und dessen Skalen-Volum sich zu dem Schwimmer-Volum wie 1:148 verhält, für Milchprüfungen unbrauchbar sei, denn er rage in der Milch stets noch mit einem Theile seines Schwimmers hervor. Das höchste spec. Gewicht, was mit einem solchen Aräometer ermittelt werden könne, sei 1,005580, mithin so klein, wie es bei der Milch niemals vorkomme.

Der zu meinen vielen Milchproben gebrauchte Aräometer war gröberer Art, und zwar so beschaffen, dass das Volum der Skala zu dem Volum des Schwimmers sich wie 1 zu 17 verhielt (a. a. O. Seite 34).

Ich vermuthe nun, dass in die Angabe des Herrn Dr. Schlienkamp über die Düsseldorfer Milchwage ein Druckfehler eingeschlichen ist, dass nämlich das Verhältniss des Volums des Schwimmers zur Skala dieser Wage nicht wie 150 zu 1, sondern wie 15 zu 1 heissen soll. Damit stände dann diese Milchwage nicht meinem von Herrn Dr. Schlienkamp präsumirten Milch-Aräometer (der in der That nur ein Mineralwasser-Aräometer ist), sondern meinem wirklichen Milch-Aräometer nahe. Wittstein.

Digitized by Google

General-Rechnung
des Apotheker-Vereins in Norddeutschland. *)

Einnahme der General-Casse im Jahre 1862.

Namen der Vicedirectorien.	Zahl der gelieferten Archive	Zahl der Mitgl.	Vereins-Casse. ℛ	sgr	₰	Vereins-Capital-Casse. ℛ	Gehülfen-Unterstützungs-Casse. ℛ	sgr	₰	Allgemeine Unterstützungs-Casse. ℛ	sgr	₰	Brandes- und Wackenroder-Stiftung. ℛ	sgr	₰	Anderweite Cassen. ℛ	sgr	₰	Summa der Einnahme. ℛ	sgr	₰
am Rhein	134	134	764	10	—	8	41	17	9	3	—	—	—	—	—	—	—	—	817	7	9
Westphalen	163	162	919	27	6	10	97	14	—	4	20	—	—	—	—	14	—	—	1046	1	6
Hannover	152	152	860	28	—	14	82	25	—	99	18	4	—	—	—	—	—	—	1057	11	4
Braunschweig	48	47	266	10	—	4	41	—	—	8	20	—	—	—	—	—	—	—	320	—	—
Mecklenburg	60	60	345	10	—	6	89	5	—	6	10	—	—	—	—	—	—	—	446	25	—
Bernburg-Eisleben	98	97	530	—	—	—	53	2	6	5	—	—	—	—	—	—	—	—	588	2	6
Kurhessen	73	69	403	—	—	8	42	21	8	11	10	—	2	—	—	—	—	—	467	1	8
Thüringen	142	142	789	—	9	6	89	8	3	5	10	—	—	—	—	—	—	—	889	19	—
Sachsen	120	118	686	15	—	8	203	16	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—	M.	—	—
der Marken	140	139	757	4	6	10	291	25	—	12	12	6	—	—	—	10	—	—	906	11	—
Pommern	36	36	201	—	—	—	28	—	—	2	20	—	—	—	—	—	—	—	1071	12	—
Preussen	64	64	360	—	—	6	33	24	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	231	20	—
Posen	45	43	223	23	9	26	17	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	399	24	4
Schlesien	13	113	639	28	6	2	87	5	—	5	20	—	—	—	—	—	—	—	267	8	9
Holstein	38	38	221	—	—	—	20	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	734	23	6
Lübeck	11	11	40	10	—	2	10	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	244	—	—
Schleswig	7	7	39	20	—	—	7	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	52	26	—
Ausserord. Einnahme	—	—	67	5	—	—	29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	47	—	—
	1444	1432	8115	13	—	110	1265	25	6	172	20	10	5	—	—	14	20	—	9683	19	4

*) Da die Verhältnisse auch diesmal eine ausführliche Mittheilung der Vereins-Rechnung nicht gestatten, so müssen die, welche Specielleres wünschen, auf die bei der General-Versammlung ausgelegenen Rechnungen und Belege verwiesen werden.

Digitized by Google

Einnahme der Vereins-Casse.

		ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
	I. Vicedirectorium am Rhein.						
Kr.	Cöln. Viced. Löhr das., für 18 Mitgl. . .	109	—	—			
„	Aachen. Kreisd. Baumeister in Inden, 7 Mitgl.	39	20	—			
„	Bonn. Kreisd. Wrede das., 20 Mitgl. . . .	113	10	—			
„	Crefeld. Kreisd. Richter das., 11 Mitgl.	62	10	—			
„	Duisburg. Kreisd. Biegmann das., 9 Mtgl.	51	—	—			
„	Düsseldorf. Kreisd. Bausch das., 15 Mtgl.	85	—	—			
„	Elberfeld. Kreisd. Neunert in Mettmann, 11 Mitgl.	62	10	—			
„	Emmerich. Kreisd. Herrenkohl in Cleve, 10 Mitgl.	54	20	—			
„	Schwelm. Kreisd. Demminghoff das., 10 M.	56	20	—			
„	Trier. Kreisd. Wurringen das., 9 Mitgl.	51	—	—			
„	St. Wendel. Kreisd. Dr. Riegel das., 14 M.	79	10	—			
					764	10	—
	II. Vicedirectorium Westphalen.						
Kr.	Arnsberg. Kreisd. Müller das., 41 Mitgl.	229	7	6			
„	Herford. Dir. Dr. Aschoff das., 10 Mitgl.	56	20	—			
„	Lippe. Kreisd. Dr. Overbeck in Lemgo, 16 Mitgl.	90	20	—			
„	Minden. Dir. Faber das., 18 Mitgl.	105	—	—			
„	Münster. Kreisd. Wilms das., 47 Mitgl.	270	10	—			
„	Paderborn. Kreisd. Giese das., 10 Mitgl.	56	20	—			
„	Ruhr. Kreisd. Bädecker in Witten, 10 M.	56	20	—			
„	Siegen. Kreisd. Crevecoeur das., 10 Mtgl.	54	20	—			
					919	27	6
	III. Vicedirectorium Hannover.						
Kr.	Hannover. Kreisd. Stackmann in Lehrte, 22 Mitgl.	124	20	—			
„	Harburg. Kreisd. Schultze in Jork, 8 M.	45	10	—			
„	Hildesheim. Kreisd. Horn in Gronau, 14 Mitgl.	80	28	—			
„	Hoya-Diepholz. Kreisd. Meyer in Syke, 13 Mitgl.	73	20	—			
„	Lüneburg. Kreisd. Dr. Kraut in Hannover, 15 Mitgl.	85	—	—			
„	Oldenburg. Kreisd. Münster in Berne, 17 Mitgl.	94	10	—			
„	Osnabrück. Kreisd. Niemann in Neuenkirchen, 20 Mitgl.	113	10	—			
„	Ostfriesland. Kreisd. v. Senden in Emden, 24 Mitgl.	136	—	—			
„	Stade. Kreisd. Penz in Lesum, 19 Mitgl.	107	20	—			
					860	28	—
	IV. Vicedirectorium Braunschweig.						
Kr.	Braunschweig. Kreisd. Tiemann das., 22 M.	119	—	—			
„	Blankenburg. Kreisd. Henking in Jerxheim, 17 Mitgl.	96	10	—			
„	Goslar. Kreisd. Hirsch das., 9 Mitgl. . . .	51	—	—	266	10	—
	Latus . . .	—	—	—	2811	15	6

Digitized by Google

	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport... — ——	—	—	—	2811	15	6
V. Vicedirectorium Mecklenburg.						
Kr. Stavenhagen. Kreisd. Dr. Siemerling in Neubrandenburg, 13 Mitgl...	73	20	—			
„ Güstrow. Kreisd. Holland das., 16 Mitgl.	93	5	—			
„ Rostock. Kreisd. Dr. Witte das., 14 Mitgl.	85	10	—			
„ Schwerin. Kreisd. Sarnow das., 16 Mitgl.	93	5	—			
				345	10	—
VI. Vicedir. Bernburg-Eisleben.						
Kr. Bernburg. Viced. Brodkorb in Halle, 16 M.	90	20	—			
„ Bobersberg. Kreisd. Knorr in Sommerfeld, 10 Mitgl.....	54	20	—			
„ Dessau. Kreisd. Reissner das., 9 Mitgl.	49	—	—			
„ Eilenburg. Kreisd. Jonas das., 16 Mitgl.	86	20	—			
„ Eisleben. Kreisd. Dr. Giesecke das., 15 M.	79	10	—			
„ Halle. Kreisd. Colberg das., 10 Mitgl....	45	—	—			
„ Luckau. Kreisd. Schumann in Golssen 9 Mitgl.	51	—	—			
„ Naumburg. Kreisd. Dr. Tuchen das., 13 M.	73	20	—			
				530	—	—
VII. Vicedirectorium Kurhessen.						
Kr. Cassel. Kreisd. Dr. Wild das., 19 Mitgl.	107	20	—			
„ Corbach. Kreisd. Kümmel das., 11 Mitgl.	62	10	—			
„ Eschwege. Kreisd. Gumpert das., 9 Mitgl.	51	—	—			
„ Hanau. Kreisd. Beyer das., 18 Mitgl....	101	—	—			
„ Hersfeld. Kreisd. Müller das., 15 Mitgl.	81	—	—			
				403	—	—
VIII. Vicedirectorium Thüringen.						
Kr. Erfurt. Kreisd. Lucas das., 20 Mitgl....	113	10	—			
„ Altenburg. Kreisd. Schröter in Kahla, 17 Mitgl.....	96	10	—			
„ Coburg. Kreisd. Löhlein das., 23 Mitgl.	128	10	—			
„ Gotha. Kreisd. Hederich das., 21 Mitgl.	117	—	—			
„ Jena. Kreisd. Dreykorn in Bürgel, 15 M.	85	—	—			
„ Saalfeld. Kreisd. Gerste das., 14 Mitgl.	75	10	—			
„ Sondershausen. Kreisd. Hirschberg das., 17 Mitgl.....	90	20	9			
„ Weimar. Kreisd. Krappe das., 15 Mitgl.	83	—	—			
				789	—	9
IX. Vicedirectorium Sachsen.						
Kr. Neust.-Dresden. Viced. Vogel das., 16 M.	105	—	—			
„ Altst.-Dresden. Kreisd. Eder das., 16 M.	90	20	—			
„ Freiberg. Kreisd. Krause das., 12 Mitgl.	68	—	—			
„ Lausitz. Kreisd. Brückner in Löbau, 13 M.	74	20	—			
„ Leipzig. Kreisd. John das., 31 Mitgl....	178	5	—			
„ Leipzig-Erzgebirge. Kreisd. Fischer in Colditz, 19 Mitgl.....	107	20	—			
„ Voigtland. Kreisd. Jessen in Plauen, 11 M.	62	10	—			
				686	15	—
X. Vicedirectorium der Marken.						
Kr. Königsberg. Kreisd. Mylius in Soldin, 14 Mitgl.	79	10	—			
„ Angermünde. Ehrendir. Bolle das., 10 M.	57	14	6			
Latus...	136	24	6	5565	11	3

Digitized by Google

	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
Transport...	136	24	6	5565	11	3
Kr. Arnswalde. Kreisd. Brandenburg das., 14 Mitgl.	79	10	—			
„ Berlin. Kreisd. Stresemann das., 44 Mtgl.	233	10	—			
„ Charlottenburg. Kreisd. Holz das., 8 M.	32	—	—			
„ Erxleben. Kreisd. Jachmann das., 12 M.	68	—	—			
„ Frankfurt. Kreisd. Strauch das., 11 Mtgl.	60	10	—			
„ Perleberg. Kreisd. Schulze das., 7 Mitgl.	39	20	—			
„ Neu-Ruppin. Kreisd. Wilke das., 6 Mtgl.	34	—	—			
„ Stendal. Kreisd. Treu das., 13 Mitgl....	73	20	—			
	—	—	—	757	4	6
XI. Vicedirectorium Pommern.						
Kr. Wolgast. Viced. Dr. Marsson das., 14 M.	79	10	—			
„ Stettin. Kreisd. Marquardt das., 22 Mtgl.	121	20	—			
	—	—	—	201	—	—
XII. Vicedirectorium Preussen.						
Kr. Königsberg. Kreisd. Lottermoser das., 23 Mitgl.	129	20	—			
„ Angerburg. Kreisd. Buchholz das., 8 M.	45	10	—			
„ Danzig. Kreisd. Schuster das., 18 Mitgl.	100	—	—			
„ Elbing. Kreisd. Hildebrand das., 15 Mtgl.	85	—	—			
	—	—	—	360	—	—
XIII. Vicedirectorium Posen.						
Kr. Posen. Kreisd. Reimann das., 14 Mitgl.	58	10	—			
„ Bromberg. Kreisd. Knoth in Inowraclaw, 16 Mitgl.	93	26	3			
„ Lissa. Kreisd. Blüher das., 13 Mitgl....	71	17	6			
	—	—	—	223	23	9
XIV. Vicedirectorium Schlesien.						
Kr. Oels. Kreisd. Wilde in Namslau, 13 M.	73	20	—			
Breslau. Kreisd. Birkholz das., 13 Mitgl.	58	15	—			
„ Görlitz. Kreisd. Struve das., 18 Mitgl...	107	10	—			
„ Grünberg. Kreisd. Hirsch das., 19 Mitgl.	114	5	—			
„ Kreuzburg. Kreisd. Finke in Krappitz, 10 Mitgl.	57	10	6			
„ Neisse. Kreisd. Beckmann das., 10 Mitgl.	56	20	—			
„ Reichenbach. Kreisd. Drenkmann in Glatz, 16 Mitgl.	90	28	—			
„ Rybnik. Kreisd. Fritze das., 14 Mitgl...	81	10	—			
	—	—	—	639	28	6
XV. Vicedirectorium Holstein.						
Kr. Altona. Kreisd. Pollitz in Kellinghusen, 11 Mitgl.	62	10	—			
„ Heide. Kreisd. Runge das., 13 Mitgl....	73	20	—			
„ Reinfeld. Viced. Claussen in Oldenburg, 15 Mitgl.	85	—	—			
	—	—	—	221	—	—
XVI. Kreis Lübeck.						
Kr. Lübeck. Kreisd. Dr. Geffcken das., 11 M.	40	10	—			
	—	—	—	40	10	—
XVII. Kreis Schleswig.						
Kr. Schleswig. Kreisd. Lehmann in Rendsburg, 7 Mitgl.	39	20	—			
	—	—	—	39	20	—
Ausserordentliche Einnahme.....	—	—	—	67	5	—
Summa der Einnahme...	—	—	—	8115	13	—

Digitized by Google

Ausgaben der Vereins-Casse für das Jahr 1862.

	℔	sgr	₰
An die Hahn'sche Hofbuchhandlung für Archive und Zeitungen	4452	15	—
Zeitschriften für das Directorium	27	29	6
Weniger Einnahme an Inseraten	41	25	—
Für Mehrdruck und in grösserem Umfang gelieferte Zeitungs-Exemplare	78	15	—
Porto für Versendung des Archivs	224	2	—
Für den Druck von Vereinspapieren	66	16	6
Verwaltungskosten des Directoriums incl. Gehalt für Archivar Schwarz	904	—	5
Verwaltung der General-Casse	125	—	—
Verwaltung der Vicedirectorien und Kreise	2571	26	9
An die Gehülfen-Unterstützungs-Casse	716	—	—
Summa	9208	10	2

Abschluss.

Einnahme	8115	13	—
Ausgabe	9208	10	2
Weniger Einnahme	1092	27	2

Diese Mehr-Ausgabe ist durch die Vereins-Capital-Casse gedeckt und dort in Ausgabe gestellt worden.

Dr. Fr. Meurer,
d. Z. Verwalter der General-Casse.

Revidirt und richtig befunden im August 1863.

p. t. Cassendirector Faber.

Digitized by Google

Ausgaben der Vicedirectorien im Jahre 1862.

Namen der Vicedirectorien.	Für Bücher.			Bücher-Einband.			Porto.			Schreibmaterialien.			Ausgabe der Vicedirectoren.			Summa der Ausgaben.			Etatsmässige Ausgabe.	Mehr ausgegeben			Weniger		
	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰	ℛ	ℛ	sgr	₰	ℛ	sgr	₰
am Rhein	138	10	—	7	21	—	93	16	9	5	1	6	19	25	—	264	14	3	268	—	—	—	3	15	9
Westphalen	155	29	6	18	21	6	105	28	3	5	7	6	6	29	6	292	26	3	324	—	—	—	31	3	9
Hannover	220	4	6	17	12	9	23	8	7	1	20	—	9	25	6	272	11	4	304	—	—	—	31	18	8
Braunschweig	49	—	—	3	—	7	9	5	8	1	25	—	4	—	—	67	1	3	94	—	—	—	26	28	9
Mecklenburg	73	5	3	10	7	6	25	15	3	—	—	—	2	20	—	111	18	—	120	—	—	—	8	12	—
Bernburg-Eisleben	92	13	—	8	14	—	66	2	6	2	25	—	5	25	4	175	19	10	194	—	—	—	18	10	2
Kurhessen	93	11	6	10	10	9	26	6	1	1	8	7	—	—	—	131	6	11	138	—	—	—	6	23	1
Thüringen	160	7	—	13	2	11	50	—	3	3	7	6	4	25	—	231	12	8	284	—	—	—	52	17	4
Sachsen	185	25	—	17	4	6	21	29	2	1	15	—	—	—	—	226	13	8	236	—	—	—	9	16	4
der Marken	173	10	6	17	3	9	73	1	3	—	15	—	8	20	—	272	20	6	278	—	—	—	5	9	6
Pommern	44	7	—	—	23	6	27	2	—	—	—	—	—	—	—	72	2	6	72	—	2	6	—	—	—
Preussen	55	18	—	2	11	—	31	24	—	3	19	—	10	—	—	103	12	—	128	—	—	—	24	18	—
Posen	33	8	—	3	10	6	31	10	—	2	15	6	7	18	9	78	2	9	86	—	—	—	7	27	3
Schlesien	114	4	3	5	24	4	72	8	9	2	10	—	3	17	6	198	4	10	226	—	—	—	27	25	2
Holstein	34	22	—	3	24	—	19	14	—	2	10	—	—	—	—	60	10	—	76	—	—	—	15	20	—
Lübeck	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schleswig	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Summa	1623	25	6	139	12	7	676	22	6	33	29	7	83	26	7	2571	26	9	2828	—	2	6	270	5	9

Abrechnung über das Vereins-Capital des Apotheker-Vereins in Norddeutschland für das Jahr $18^{62}/_{63}$.

I. Einnahme.				Belegte Capitalien ℛ	sg	₰	Baar ℛ	sg	₰
A. Bei Ablegung der Rechnung für das Jahr 1861 betrug das *Corpus bonorum*				—	—	—	14044	10	—	400	28	1
B. An zurückgezahlten Capitalien: für einen ausgezahlten Lübecker Staats-Schuldschein. Lit. D. No. 1176.				100	—	—						
„ „ verkauften Preuss. Staats-Schuldschein. Lit. E. No. 22803.				200	—	—						
„ „ desgl. Lit. F. No. 68308.				100	—	—						
				—	—	—	—	—	—	400	—	—
C. An Zinsen: von 300 ℛ Preuss. Staats-Schuldscheinen.	17	Monate.	$3^1/_2$ Proc.	15	7	—						
100 „ Lübecker Staats-Anleihe.	6	„	$4^1/_2$ „	2	7	6						
500 „ Magdeb.-Halberst.Eisenb.-Prior.	12	„	4 „	20	—	—						
700 fl. Oestreich. National-Anleihe.	12	„	5 „	23	5	—						
12000 ℛ Hypothek in Berlin.	12	„	$4^1/_2$ „	540	—	—						
2500 Francs Oestr.-Franz. Prioritäten.	12	„	3 „	20	2	6						
200 ℛ Preuss. Staats-Anleihe.	12	„	$4^1/_2$ „	9	—	—						
100 „ Preuss. Landrentenbrief.	12	„	4 „	4	—	—						
200 „ Cöln-Mind. Eisenb.-Prior.	12	„	4 „	8	—	—						
				—	—	—	—	—	—	641	22	—
D. An Eintrittsgeldern neuer Mitglieder				—	—	—	—	—	—	110	—	—
E. „ Coursdifferenz beim Ankauf von 200 ℛ Cöln-Mind. Eisenb.-Prior.				—	—	—	—	—	—	10	—	—
F. Im Laufe des Jahres wurden belegt laut Ausgabe A.				—	—	—	300	—	—	—	—	—
							14344	10	—	1562	20	1

Digitized by Google

	Belegte Capitalien.			Baar.		
	℔	*sg*	₰	℔	*sg*	₰	℔	*sg*	₰
Transport Einnahme...	—	—	—	14344	10	—	1562	20	1

II. Ausgabe.

A. An ausgeliehenen Capitalien: Cöln-Mind. Eisenbahn-Priorit. 4 Proc. IV. Em. Lit. A. No. 22542. 100 ℔									
do. do. 4 Proc. IV. Em. Lit. A. No. 22543. 100 „									
Preuss. Landrentenbrief. 4 Proc. Lit. C. No. 3327. 100 „	300	—	—						
B. Verschiedene Ausgaben:									
Coursdifferenz beim Ankauf des preuss. Rentenbriefes.. 1 ℔ — *sgr* — ₰									
Fällige Zinsen beim Ankauf desselben..... 1 „ 5 „ — „									
„ „ „ „ der Cöln-Mind. Eisenb.-Prior. — „ 27 „ — „									
Coursdifferenz beim Verkauf der 300 ℔ preuss. St.-Sch. 34 „ 15 „ — „									
Porto und Gerichtskosten..... 3 „ 24 „ 4 „									
Für Verwaltung der Vereins-Capital-Casse ..... 25 „ — „ — „									
Zuschuss an die Vereinscasse.....1093 „ 27 „ 2 „	1160	8	6	—	—	—	1460	8	6
C. An zurückgezahlten Capitalien laut Einnahme B.....	—	—	—	400	—	—	—	—	—
Bestand...	—	—	—	13944	10	—	102	11	7

Dr. Friedrich Meurer,
Verwalter der Vereins-Capital-Casse.

Revidirt und richtig befunden.
Minden, im August 1863.

Faber,
p. t. Cassen-Director.

Digitized by Google

Verzeichniss der im Jahre 1862 in den Apotheker-Verein neu eingetretenen Mitglieder.

Vicedirectorium am Rhein. Kreis Cöln: Hr. Apoth. von Gal. Kreis Bonn: HH. Ap. Klützsch in Bonn, Ap. Dr. Bender in Coblenz. Kreis Emmerich: Hr. Ap. Maxein in Cleve.

Vicedirectorium Westphalen. Kreis Arnsberg: Hr. Ap. Schmitz in Lelmahle. Kreis Lippe: Hr. Ap. Prüsen in Steinheim. Kreis Münster: HH. Ap. Kölling in Münster, Ap. Ohm in Drensteinfurt. Kreis Paderborn: Hr. Brandt in Paderborn.

Vicedirectorium Hannover. Kreis Hannover: Hr. Ap. Dr. Sertürner in Hameln. Kreis Hildesheim: HH. Berg-Comm. Weppen in Mark-Oldendorf, Ap. Löhr in Bockenem. Kreis Lüneburg: Hr. Ap. Bergmann in Hannover. Kreis Osnabrück: Hr. Ap. Koke in Dissen. Kreis Ostfriesland: Hr. Ap. Kohl in Emden. Kreis Stade: Hr. Ap. Sarrazin in Bederkesa.

Vicedirectorium Braunschweig. Kreis Braunschweig: Hr. Ap. Nehring in Lehre. Kreis Blankenburg: Hr. Ap. Haase in Königslutter.

Vicedirectorium Mecklenburg. Kreis Rostock: HH. Ap. Grimm in Rostock, Ap. Trauen in Doberan. Kreis Stavenhagen: Hr. Ap. Rieck in Stavenhagen.

Vicedirectorium Kurhessen. Kreis Cassel: HH. Ap. Leister in Wolfhagen, Hasselbach in Fritzlar. Kreis Hanau: Hr. Ap. Wilh. Wiskemann in Meerholz. Kreis Hersfeld: Hr. Ap. J. Brill in Eilerfeld.

Vicedirectorium Thüringen. Kreis Gotha: HH. Ap. Merkel in Friedrichroda, Brendeke in Nazza. Kreis Sondershausen: Hr. Ap. Funke in Sondershausen.

Vicedirectorium Sachsen. Kreis Altstadt-Dresden: HH. Ap. Huth in Radeberg, Lange in Dohna, Leonhardi in Wilsdruff. Kreis Lausitz: Hr. Ap. Scheidhauer in Zittau.

Vicedirectorium der Marken. Kreis Angermünde: Hr. Ap. Bindemann in Oderberg. Kreis Arnswalde: HH. Ap. M in Friedeberg, Görcke in Landsberg. Kreis Berlin: HH. Ap. Heisse und Ap. Dr. Lehmann in Berlin.

Vicedirectorium Preussen. Kreis Königsberg: Hr. Ap. Dr. Schulz in Königsberg in Pr. Kreis Elbing: HH. Ap. Lohmeier in Elbing, H. Fischer in Rheden.

Vicedirectorium Pommern. Kreis Bromberg: HH. Ap. Freymark in Labischen. Zinnemann in Exen, Berndt in Labischen. Kreis Lissa: HH. Ap. Rauchfuss in Lissa, Medinger in Kröben, Scholz in Jatroschin. Kreis Posen: HH. Ap. Elsner in Posen, Milieski in Czempin, Winter in Buck, Merkel in Schroda, Mankiewicz in Posen, Pollnow in Obornick, Seybold in Rogasen.

Vicedirectorium Schlesien. Kreis Creutzburg: Hr. Ap. Selten in Cosel.

Kreis Lübeck. Hr. Ap. Wagner, Bürgermeister in Mölln.

Digitized by Google

Rechnung über die Gehülfen-Unterstützungs-Casse des norddeutschen Apotheker-Vereins für 1862.

	℔.	sgr	₰
Das *Corpus bonorum* betrug bei dem Rechnungs-Abschluss pro 1861	21464	12	6
Hiervon ab an zurückgezahlten Capitalien	20	—	—
Bleiben...	21444	12	6
Einnahme.			
Baarbestand der vorjährigen Rechnung	253	9	2
Zurückgezahlt auf das dem Pharmaceuten Knoll dargeliehene Capital	20	—	—
An Zinsen von den Staatspapieren und ausgeliehenen Capitalien	879	16	3
An ausserordentlichen Beiträgen von Mitgliedern und Nichtmitgliedern *)	1455	28	—
Statutenmässige Beiträge der Mitglieder pro 1861 und 1862	716	—	—
Summa...	3324	23	5
Ausgaben.			
An Unterstützungen laut des auf Seite 291 folgenden Verzeichnisses	2225	26	6
Ehrengeschenk für Herrn Pharmaceuten Knoll in Crossen	50	—	—
Verwaltungs-Spesen	23	10	—
Summa...	2299	6	6
Abschluss.			
Der Baarbestand des Jahres 1862 betrug	3324	23	5
Die Ausgaben	2299	6	6
Demnach bleibt baar in Casse...	1025	16	11

und als *Corpus bonorum* 21,444 ℔ 12 *sgr* 6 ₰.

Lemgo, den 10. Mai 1863.

Overbeck.

Revidirt und richtig befunden.

Minden, den 21. August 1863.

Faber, Cassen-Director.

*) Die specielle Angabe findet sich in No. 36. der Vereinszeitung d. J. 1863.

Digitized by Google

Im Jahre 1862 wurden folgende Unterstützungen bewilligt:

No.		ℛ	sgr	₰
1	Christ. Albanus in Angerburg	60	—	—
2	Le Brun in Hamburg	75	—	—
3	Buchholz in Schroda (Reg.-Bez. Posen)	30	—	—
4	Breckenfelder in Dargun	85	—	—
5	Bräunert in Michowitz	75	—	—
6	Bahl in Lage in Mecklenburg	60	—	—
7	Beck in Regis	60	—	—
8	Croweke in Schlawe	80	—	—
9	Diederichs in Kellinghusen	60	—	—
10	Dieks in Westerstede, jetzt in der Irrenheilanstalt zu Weener bei Oldenburg	50	—	—
11	Drees in Tecklenburg	60	—	—
12	Elsner in Posen	50	—	—
13	Görnemann in Jerichow bei Genthin	50	—	—
14	Ehrenfried Hientzmann in Teterow	50	—	—
15	Jensen, d. Z. im Krankenhause zu Posen	25	—	—
16	Ibner in Düben	85	—	—
17	Ilgner in Breslau	60	—	—
18	Albert Köller aus Prenzlau, z. Z. Gehülfe in Straussberg, Provinz Brandenburg	25	—	—
19	Keller in Haynau in Schlesien	75	—	—
20	Kleinmann in Butowa, Prov. Pommern	60	—	—
21	Leiner in Elbing	25	—	—
22	Fr. Mertin in Driburg	80	—	—
23	Friedr. Meinhardt in Hohenstein bei Chemnitz	25	—	—
24	Aug. Müller in Krappitz	30	—	—
25	Niedt in Reichenbach	60	—	—
26	E. Otto in Sagan	60	—	—
27	Aug. Pohlmann in Hamburg	40	—	—
28	Rehfeld in Wörlitz	50	—	—
29	Schwarz in Bernburg	100	—	—
30	Schiffer in Essen	85	—	—
31	C. W. Schmidt in Mogilno	80	—	—
32	Schellhorn in Frauenstein	85	—	—
33	Friedr. Seyffert in Vorsfelde	25	—	—
34	Sturm in Prechlau	60	—	—
35	Vogt in Nenndorf	85	—	—
36	Fr. Wolf in Schwalenberg	60	—	—
37	Wallewsky in Teupitz	40	26	6
	An die Herren Apotheker in Berlin zur Unterstützung hülfsbedürftiger Pharmaceuten	60	—	—
	Summa...	2225	26	6

Digitized by Google

Rechnung der Allgemeinen Unterstützungs-Casse pro 1862.

	Soll			Ist		
	℔	sg	₰	℔	sg	₰
Einnahme.						
1. Bestand aus der Rechnung pro 1861	—	—	—	2446	—	—
2. Rückprämien der Feuerversicherungs-Gesellschaften:						
A. der Aachen-Münchener	679	14	—			
1) Preussen, Sachsen u. s. w..	—	—	—	581	12	—
2) Hannover	—	—	—	81	7	—
3) Braunschweig	—	—	—	16	25	—
B. der Colonia	—	10	—	—	10	—
3. Zinsen von 2325 ℔ Königl. Preussischer Staats-Schuldscheine à $3\frac{1}{2}$ Proc.	81	11	3	81	11	3
4. Beiträge der Vereinsmitglieder*)	—	—	—	90	13	10
Summa...	—	—	—	3297	19	1
Ausgabe.						
1. An Unterstützungen nach Anlage	975	—	—			
2. An Porto und Schreibmaterial	3	10	—			
	—	—	—	978	10	—
Bleibt Bestand...	—	—	—	2319	9	1

Minden, im August 1863.

Faber,
Rechnungsführer der Allgem.
Unterstützungs-Casse.

*) Die speciellere Angabe erfolgt in der Vereinszeitung.

Digitized by Google

Gezahlte Unterstützungen im Jahre 1862.

No.		₰
1	Ernst, Wwe., in Berlin	20
2	Schwarz, Wwe., in Niemegk	50
3	Brandt, Apoth. in Witkowo	25
4	Siebert, Frau, in Berlin	20
5	Hornung, Apoth. in Aschersleben	20
6	Werkmeister, Wwe., in Pinne	25
7	Knichala, Wwe., in Münsterberg (Schlesien)	20
8	Ernst, Wwe., in Berlin	20
9	Bath, Wwe., in Fürstenwalde	60
10	Heimbach, Amalie, in Berlin	40
11	Gerth, Apoth., daselbst	30
12	Fubel, Wwe., daselbst	20
13	Oehmigke'sche Kinder in Potsdam	25
14	Suppius, Wwe., in Markneuenkirchen	25
15	Stolze, Wwe., in Treuen	20
16	Lorenz, Wwe., in Dresden	25
17	Schmidt, Apoth. in Frauenstein	25
18	Kröhne'sche Kinder in Dresden	20
19	Hendel, Wwe., in Reudnitz	20
20	Scholz, Wwe., in Breslau	25
21	Bleisch, Wwe., daselbst	25
22	Helwich, Wwe., daselbst	20
23	Bleisch, Wwe., daselbst	20
24	Marenski, Wwe., daselbst	20
25	Bachmann, Wwe., in Neubrandenburg	20
26	Warnecke, Wwe., in Rehna	20
27	Schröder, Wwe., daselbst	20
28	Werner, Wwe., in Gerdauen	25
29	Sänger's Familie in Neidenburg	25
30	Schütte, Wwe., in Rotenburg	25
31	Wirth'sche Kinder in Corbach	25
32	Leonhardt, Wwe., in Oeselse	30
33	Koppel, Wwe., in Bederkesa	25
34	Hecker, Wwe., in Cöln	20
35	Hartmann, Wwe., in Stralsund	25
36	Kirsten, Wwe., in Erfurt	25
37	Güterbock, Wwe., in Bibra	40
38	Bernstein, Wwe., in Trier (pro 1861 u. 1862)	30
	Summa...	975

Digitized by Google

Abrechnung der Brandes-Wackenroder-Stiftung pro 1862.

		Belegte Capitalien.						Baar.		
I. Einnahme.		℔	sg	₰	℔	sg	₰	℔	sg	₰
A. Bei Ablegung der Rechnung pro 1861 betrug das *Corpus bonorum*		—	—	—	3950	—	—	165	12	8
B. An Zinsen von 1000 ℔ Preuss. Staats-Anleihe v. 1853.	12 Mon. à 4 Proc.	40	—	—						
1200 „ Cöln-Mind. Prior.-Actien.	12 „ à 4½ „	54	—	—						
700 „ do. do.	12 „ à 4 „	28	—	—						
400 „ Lübeck. Staats-Anleihe.	12 „ à 4½ „	18	—	—						
400 „ Preuss. Staats-Schuldscheine	12 „ à 3½ „	14	—	—						
200 „ „ „	12 „ à 4½ „	9	—	—						
50 „ Braunschw. Landesschuldverschr.	12 „ à 4 „	2	—	—				165	—	—
C. An Beiträgen: Directe Beiträge		15	—	—						
Erlös aus dem Verkauf der Bilder des Dr. Bley		2	—	—				17	—	—
II. Ausgabe.					3950	—	—	347	12	8
Verschiedene Ausgaben:										
Stipendium an Hrn. A. Rössler aus Freiberg, Stud. pharm. in Leipzig	50 ℔									
„ „ „ C. Fourner aus Gera, Stud. pharm. in Leipzig	30 „									
„ „ „ W. Schwabe aus Auerbach, Stud. pharm. in Leipzig	30 „									
„ „ „ W. Zillich aus Karfeld, Stud. pharm. in Leipzig	30 „	140	—	—						
Lithographien von Dr. Bley an Hesse in Berlin	7 ℔ — sgr — ₰									
Porto für Geldsendungen etc.	1 „ 7 „ 6 „	8	7	6				148	7	6
					3950	—	—	199	5	2

Dr. C. Herzog.

Revidirt und richtig befunden.

Hannover, den 14. Mai 1863. Faber, p. t. Cassen-Director.

Digitized by Google

Abrechnung der Müller'schen Stiftung pro 1862.

	Belegte Capitalien.			Baar.		
Einnahme.	℔	sg	₰	℔	sg	₰
A. Bei Ablegung der Rechnung pro 1861 betrug das *Corpus bonorum*	—	—	—	1008	15	—	49	14	3
B. Zinsen von 6500 Fr. Oestr. Prior.-Obligat. 12 Monate..... .195 Fr.	—	—	—	—	—	—	52	—	—
				1008	15	—	101	14	3
Ausgabe.									
Stipendium an Herrn C. Taubert aus Grumbach, Stud. pharm. in Leipzig	—	—	—	—	—	—	50	—	—
Porto	—	—	—	—	—	—	—	14	3
Bestand	—	—	—	1008	15	—	51	—	—

Dr. C. Herzog.

Revidirt und richtig befunden. Hannover, den 14. Mai 1863.

Faber,
p. t. Cassen-Director.

Digitized by Google

Abrechnung über die Dr. Meurer-Stiftung vom Jahre 1862.

	Belegte Capitalien.						Baar.		
Einnahme.	℔	sg	₰	℔	sg	₰	℔	sg	₰
A. Bei Ablegung der Rechnung für das Jahr 1861 betrug das *Corpus bonorum* ...	—	—	—	425	—	—	9	1	—
B. An Zinsen von 600 fl. Oestreich. National-Anleihe. 12 Monate. 5 Proc.	20	—	—						
„ „ 25 ℔ Sächs. erbl. Pfandbrief. 12 „ 4 „	1	—	—						
C. Von Herrn Apotheker Legler in Stolpen	—	10	—	—	—	—	21	10	—
							30	11	—
Ausgabe.									
A. Für Ankauf der Lehrlingspreise ..... 15 ℔ 17 *sgr* 6 ₰									
B. „ Porto-Auslagen und Emballage ..... — „ 16 „ — „	16	3	6	—	—	—	16	3	6
Bestand.....	—	—	—	425	—	—	14	7	6

Dr. Friedrich Meurer,
als Verwalter der Stiftung.

Revidirt und richtig befunden. Minden, den 14. Mai 1863.
Faber, p. t. Cassendirector.

Digitized by Google

Register über Band 113., 114., 115 und 116. der zweiten Reihe des Archivs der Pharmacie.

Jahrgang 1863.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an.)

I. Sachregister.

A.

Abietinsäure von *Maly* 116, 265.
Abraumsalz, Stassfurter, nach *Schrader* 116, 244.
Acetylen, nach *Miasnikow* 113, 177.
— Bildung dess. vermittelst des Kohlenstoffcalciums, nach *Wöhler* 113, 177.
Achatz, St., Mineralwasser, Analyse von *Wittstein* 116, 177.
Acrylsäure, gebildet aus Glycerinsäure, nach *F. Beilstein* 115, 67.
Aegyptische Natronseen, nach *Méhédin* 116, 251.
Aepfel, faule, Bitterstoff ders. (Carpopikrin), nach *Landerer* 116, 270.
Aepfelsaure Magnesia im Extract. cardui benedict., nach *Frickhinger* 115, 165.
Aequivalente der Alkalimetalle, nach *Dumas* 113, 154.
Aërolith von Dhurmsalla, nach *Jackson* 113, 136.
Aescinsäure, Argyräscin, Argyräscetin, Aphrodäscin, Teläscin, Aescigenin, nach *Rochleder* 116, 269.
Aesculus Hippocastanum, Bestandtheile, nach *Rochleder* 116, 269.
Aetherische Oele, Verfälschungen ders., nach *Bolley* 115, 71.
Aetznatron, Bereitung aus Chilisalpeter, nach *Wöhler* 115, 268.
Aetznatron, Darstellung dess. nach *Kuhlmann* 114, 176.
— Fabrikation, nach *F. Kuhlmann* 116, 247; nach *Pauli* 116, 248.
Ahornholz, v. *Göppert* 113, 41.
Alaun, quantitative Analyse dess., nach *Duflos* 116, 240.
Alizarin, künstliches, nach *Rousin* 115, 78.
Alkalimetalle, Aequivalente ders., nach *K. Diehl* u. *Dumas* 113, 154.
Alkaloide 115, 91.
— der Chinarinden, Sitz ders., nach *A. Wigand* 115, 225.
— Nachweisung ders., nach *Erdmann* u. *v. Uslar* 113, 258.
— mittelst Stearinsäure darzustellen, nach *Clark* 113, 258.
Alkaloïmetrie, nach *R. Wagner* 113, 260.
Alkapton, nach *Bödeker* 115, 258.
Alkohol im Chloroform nachzuweisen, nach *Lepage* 113, 176.
Alkoholdämpfe, Verhütung ihrer Entzündung durch Drahtgewebe, nach *Surmay* 113, 77.
Alkoholische Gährung, nach *Lange* 113, 91.
Alkoholometrie 113, 77.
Alkoholradicale, Doppelsulfide ders., nach *Carius* 115, 62.
Allophansäure, nach *Baeyer*, 115, 56.
Alloxan, ein Oxydationsmittel, nach *A. Strecker* 115, 257.
Allyljodür, nach *Dragendorff* 116, 273.

Digitized by Google

Aluminium-Ueberzüge, nach *Thomas Bell* 116, 72.
Amalgamiren galvan. Zinkelemente, nach *Schwarz* 116, 71.
Amaranth-Cayenneholz, v. *Göppert* 113, 43.
Ameisen, Schutzmittel gegen dies., nach *Landerer* 114, 69.
Ameisensäure, directe Bildung aus Kohlensäure durch Wasser und Natrium, nach *Kolbe* u. *Schmitt* 113, 175.
Aminbasen der Alkohole entstehen aus den Nitrilen der entsprechenden organ. Säuren, nach *O. Mendius* 114, 268.
Ammoniak u. atmosph. Luft, gleichzeitig auf Kupfer wirkend erzeugen salpetrige Säure, nach *Peligot* 114, 166.
Ammoniak, Bereitung des wässerigen, nach *Fresenius* 116, 233.
Ammoniakbildung aus Salpetersäure durch Zink, nach *Franz Schulze* 113, 64.
Ammoniakerzeugung durch Schimmelbildung, nach *Jodin* 114, 166.
Ammoniakgewinnung mittelst des Stickgases der atmospär. Luft, nach *Marguerite* u. *Sourdeval* 113, 174.
Ammoniak, salpetrigsaures, Bildung dess., nach *Schönbein* 116, 236.
Ammoniumeisen, von *H. Meidinger* 114, 254.
Amygdalin in bittern Mandeln 116, 52.
Anacahuiteholz, Abstammung desselb., nach *Bartling* 113, 87.
Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, aus Buttersäure gebildet, nach *Naumann* 114, 269.
Anethol und isomere Verbindungen, nach *Kraut* u. *Schlun* 116, 24.
Anilin, Ueberführung dess. in Benzoësäure, nach *A. W. Hofmann* 115, 74.
Anisöl, nach *Kraut* u. *Schlun* 116, 25.
Anisöl-Chinin, nach *O. Hesse* 115, 169.
Anstrich für Fussböden 114, 70.
Antimon 115, 89.
Antimongehalt des käuflichen Wismuths, nach *Landerer* 116, 199.
Antimonjodür und Antimonoxyjodür, nach *van der Corput* 114, 255.
Antimonmetall, analysirt von *Müller* 113, 221.
Antimonsäure, Verbindungen mit Zinnoxydul, nach *H. Schiff* 113, 72.
Aphorismen, botanische, von Dr. L. 116, 214.
Aqua oxygenata, nach *F. Duprey* u. *Chevreul* 114, 81.
Aribin, nach *Wöhler* 115, 85.
Arrow-Root, Prüfung desselb. auf Stärkmehl des Weizens u. der Kartoffeln, von *Albers* 113, 210.
Arsen, Nachweis durch Electrolyse, nach *Bloxam* 114, 260.
Arsenige Säure, Löslichkeitsverminderung ders. durch fette Stoffe, nach *Blondlot* 113, 84.
Arsenigsaure Salze, nach *Bloxam* 114, 257.
Arsenik 115, 88.
Arsenikhaltiges Quellwasser, nach *Guyon* 113, 139.
Arsensäuren, Verhalten derselb. zu Glycerin, von *H. Schiff* 114, 261.
Artemisia maritima, Analyse ihrer Asche, v. *Ed. Harms* 116, 144.
Asa foetida, Verhüllung des Geruchs u. Geschmacks ders. durch Tabacksrauch, Bittermandelwasser und durch Chloroform 113, 179.
Atherosperma moschatum, Rinde derselb., analysirt von *Zeyer* 116, 92.
Atlasholz, von *Göppert* 113, 41.
Atmosph. Luft zur Gewinnung von Ammoniak und Cyanverbindungen benutzt, von *Marguerite* u. *Sourdeval* 113, 174.
— — Kohlensäurebestimmung ders., nach *Pettenkofer* 113, 55.
— — normale Veränderungen in den Eigenschaften derselb. nach *Houzeau* 114, 81.

Digitized by Google

Atmosphärische Luft, Ozongehalt ders., von *C. Begemann* 113, 1.
— — Stickstoffverbindungen darin, nach *Cloëz* 113, 60.
Atomvolum der Elemente, von *Weikart* 113, 47.
Ausländische Hölzer, von *Göppert* 113, 35.
Axungia Porci 115, 95.

B.

Bachmut, Meteoriten daher, v. *Wöhler* analysirt 114, 252.
Baden-Baden, Thermalwasser daselbst reich an Chlorlithium, nach *Bunsen* 113, 155.
Bagottholz, v. *Göppert* 113, 43.
Banknotenfärbung, Erkennung nach *X. Landerer* 116, 145.
Baryt und Strontian in Kalkstein nachgewiesen, von *Engelbach* 114, 249.
Barytgehalt der Mineralwässer 113, 138.
Batterie, Daniell'sche, Verbesserung derselben, von *Strache* 113, 51.
Baumwolle, präparirte (Coton antinicotique), von *Ferrier* 113, 183.
Baumwollensamenöl, nach *Lipowitz* 116, 89.
Behälter für saure und alkalische Flüssigkeiten, nach *Kalisch* 115, 265.
Benzoë enthält neben Benzoësäure zuweilen auch Zimmtsäure 113, 178.
Benzoësäure, aus Anilin erzeugt, nach *A. W. Hofmann* 115, 74.
Benzoësäureäther, Zerlegung desselb. durch Alkalien, nach *Berthelot* u. *Fleurieu* 115, 61.
Benzoësaures Jod, Zersetzung in der Hitze, nach *Schützenberger* 113, 78.
Benzolmagnesia zur Entfernung der Fettflecken, nach *Hirzel* 114, 71.
Berberin, nach *Perrins* 115, 170.
Bernstein von Copal zu unterscheiden, nach *Napier-Draper* 116, 81.
Bernsteinsäurebildung, nach *Phipson* 115, 70.
Bienenhonig, nach *E. Röders* 116, 29.
Bier, Nachweisung von Salicin und Saligenin in demselben, nach *H. Ludwig* 116, 198.
Bilifulvin identisch mit Hämatoidin, nach *Max Jaffe* 115, 189.
Bittermandelwasser, Studien über dass., von *S. Feldhaus* 114, 33. — 116, 41.
Blauholz, von *Göppert* 113, 42.
Blauholzextract zum Desinficiren brandiger fauliger Wunden, nach *Desmatis* 114, 63.
Blausäure, Zersetzung ders., nach *E. Millon* 115, 57.
Bleichen der Wäsche durch Chlorkalk, nach *Sauerwein* 116, 239.
Bleichereien, Mennigekitt ist in denselben zu vermeiden, nach *Persoz* 116, 84.
Bleigehalt der Zinnfolie, nach *Baldock* 114, 68.
— der Zinngeschirre, nach *Pleischl* 114, 67.
Bleikammerkrystalle, nach *A. Rose* 113, 68.
Bleioxyd, Hygroskopie, nach *Erdmann* 114, 262.
Bleiröhren werden von Wasser angegriffen, nach *Calvert* 113, 141.
Blut, menschliches, mikroskop. Erkennung dess. bei gerichtl. Untersuchungen, nach *Wittstein* 115, 178.
Blutfarbstoff, Verhalten dess. im Spectrum des Sonnenlichts, nach *F. Hoppe* 115, 179.
Blutkrystalle, nach *Bojanowski* 113, 96. — 115, 183.
Blutspuren nachzuweisen, nach *H. Rose* 116, 193.
Bocoholz, von *Göppert* 113, 42.
Bol des Tuffsteins des Brohlthals, nach *R. Bender* 113, 213.
Borax 115, 90.
Botanische Aphorismen von Dr. L. 116, 214.
Botanischer Garten zu Breslau, von *Göppert* 114, 126.

Digitized by Google

Bourra-bourra-Holz aus Surinam, von *Göppert* 113, 43.
Brandige, faulige Wunden durch Blauholzextract zu desinficiren, nach *Desmatis* 114, 63.
Branntwein zu entfuseln, nach *Reyher* 114, 70.
Brasilianische Industrie-Ausstellung, nach *Peckolt* 115, 145.
Brasilienholz, von *Göppert* 113, 42.
Brasillet, von *Göppert* 113, 42.
Braune Dinte, von *Ihlo* 113, 34.
Braunstein, enthält salpeters. Salze, Chlormetalle und schwefelsaure Alkalien, nach *Deville* und *Debray* 116, 236.
— Verhalten zu salpetersaurem Natron, nach *Wöhler* 113, 163.
— sogen. Wiederbelebung dess., 113, 97.
Brechweinstein, Zersetzung durch Säuren, nach *W. J. Zeyher* 114, 256.
Breslauer botan. Garten, nach *Göppert* 114, 126.
Brom, Einwirkung desselb. auf Stickoxyd, nach *H. Landolt* 113, 143.
— Nachweisung, nach *Fresenius* 113, 150.
Bromnatrium-jodsaures Natron, analysirt von *Rammelsberg* 113, 14.
Bromsilber, Löslichkeitsverhältnisse, nach *Field* 114, 266.
Buchsbaumholz, von *Göppert* 113, 40.
Buchstabenholz, von *Göppert* 113, 43.
Butter, Analyse einer verfälschten, nach *B. van Bauwel* 115, 176.
Buttersäure kann Anderthalb-Chlorkohlenstoff liefern, nach *Naumann* 114, 269.
— durch übermangansaures Kali zu Bernsteinsäure oxydirt, nach *Phipson* 115, 70.
Buttersaurer und essigsaurer Kalk sind Gährungsproducte des citronensauren Kalks, nach *Personne* 113, 242.
Buttstädter Quellwasser, analysirt von *Ruickoldt* 115, 205.
Butylchlorür, nach *Gerhard* 115, 67.
Butyljodür aus Erythrit, von *V. de Luynes* 113, 32.

C.

Cacaostärke, nach *Bérard* u. *Girardin* 113, 244.
Cadmiumoxyd, schwefelsaures, Darstellung, nach *Gibertini* 114, 262.
Cäsium und Rubidium, nach *Bunsen* 113, 156.
— — Vorkommen 113, 158.
— — im Carnallit, nach *Erdmann* 114, 179.
Caffeïn, Zersetzung dess., nach *A. Strecker* 115, 171.
— Chlor als Reagens darauf, nach *Schwarzenbach* 114, 61.
Caliaturholz, von *Göppert* 113, 42.
Campher, brenzliches Oel dess. 116, 41.
Camwood, von *Göppert* 113, 42.
Caramelan, nach *Gélis* u. *Pohl* 115, 164.
Carbolsäure als Desinfectionsmittel, nach *Lemaire* 113, 182.
Carnallit, Gehalt dess. an Cäsium u. Rubidium, nach *Erdmann* 114, 179.
Carpopikrin in faulen Aepfeln, nach *Landerer* 116, 270.
Cayenneholz, von *Göppert* 113, 43.
Cedernholz, von *Göppert* 113, 36.
Cedrela febrifuga, Rinde, analysirt von *Lindau* 116, 93.
Cement 116, 69.
— neuer, von *P. Spence* 115, 271.
Ceratophyllin in Parmelia ceratophylla, nach *O. Hesse* 115, 172.
Charen, Vorkeime ders., nach *Pringsheim* 116, 95.
Chenopodium vulvaria, Ausscheidung von Trimethylamin aus demselben, nach *Wicke* 114, 62.
Chilisalpeter 115, 89.
Chinabäume, Cultur ders. in Java, nach *de Vry* 116, 267; in Britisch Indien 116, 267.

Digitized by Google

Chinarinden, von *Elliot Howard* 113, 132. — 116, 267.
— ostindische, Gehalt an Chinin, nach *Howard* u. *Karsten* 115, 249.
Chinarinden-Alkaloide, Sitz ders., nach *Wigand* 115, 225.
Chinarindenprüfung, nach *Schacht* 114, 112.
Chinasäure, Ueberführung derselben in Benzoësäure, nach *Lautemann* 113, 246.
Chinimetrie, nach *Glénard* u. *Guillermond* 113, 80.
Chinin-Anisöl, nach *O. Hesse* 115, 169.
Chinindarstellung mittelst Stearinsäure, nach *Clark* 113, 258. — 114, 60.
Chiningehalt ostindischer Chinarinden u. Chinablätter, nach *H. Karsten* 115, 249.
Chinin, Nachweisung, nach *Flückiger* 113, 262.
— quantitativ zu bestimmen, nach *Glénard* u. *Guillermont* 113, 80.
Chininsulphat, neutrales, nach *Jobst* und *Hesse* 114, 60.
Chinin, unterphosphorigsaures, nach *Law. Smith* 114, 61.
Chinovasäure findet sich in allen Organen des Chinabaumes, nach *de Vry* 113, 246.
Chlor, ein Reagens auf Caffein, nach *Schwarzenbach* 114, 61.
Chlordarstellung nach *Schlösing* 116, 238.
— vermittelst Kupferchlorid, nach *Laurens* 113, 70.
Chlorentwickelung 113, 97.
Chorgehalt des schwedischen Filtrirpapiers, nach *Wittstein* 116, 81.
Chlorkalium, Gewinnung aus Salzmutterlaugen, nach *Sillo* 115, 269.
Chlorkalk zum Bleichen der Wäsche, nach *Sauerwein* 116, 239.
— ein Mittel zur Vertilgung der Fliegen, Erdflöhe, Raupen, Mäuse, Ratten 114, 69.
— Verhalten dess. zu Wasser, nach *Fresenius* 113, 158.
Chlorkalk. Zersetzung dess., nach *Kunheim* 113, 159.
Chlorkohlenstoff, Anderthalb-, aus Buttersäure, nach *Naumann* 114, 269.
Chlorlithium im Thermalwasser von Baden-Baden, nach *Bunsen* 113, 155.
Chlormetalle (KCl, NaCl, MgCl) durch Salzsäuregas fällbar, nach *Schrader* 114, 176.
Chloroform, Aufbewahrung dess., nach *Weppen* 116 145.
— Prüfung dess. auf Alkoholgehalt, nach *Lepage* 113, 176.
— Zersetzung dess. durch alkoh. Kalilauge, nach *Geuther* 113, 175.
Chlorsilber, Löslichkeitsverhältnisse, nach *Field* 114, 266.
Chorzink, Einwirkung desselb. auf die Seide, nach *J. Persoz Sohn* 115, 177.
Cholesterin, in den Erbsen vorkommend, nach *Benecke* 115, 175.
Cholin, nach *A. Strecker* 115, 174.
Chrom 115, 89.
Chromsäure, Guajaktinctur ein Reagens darauf, nach *H. Schiff* 113, 72.
Chromsaures Kali, Ursache einer Vergiftung, nach *Neese* 113, 218.
Chrysophansäure, von *Pilz* 116, 266.
Cimicinsäure, nach *L. Carius* 115, 69.
Cinchonin, Ueberführung dess. in eine dem Chinin isomere Base, nach *Strecker* 115, 169.
Citronenholz, von *Göppert* 113, 40.
Citronensäure in den Runkelrüben, nach *Schrader* 113, 246.
— Umwandlungsproducte ders. durch Gährung, nach *Phipson* 115, 70.
Citronensaurer Kalk liefert bei der Gährung buttersauren und essigsauren Kalk, nach *Personne* 113, 242.
Cocoholz, von *Göppert* 113, 42.
Cocosholz, v. *Göppert* 113, 42.

Digitized by Google

Columbit, Analyse dess., nach *H. Rose* . 113, 135.
Condoriholz, von *Göppert* 113, 42.
Coniin, von *L. F. Bley* 114, 97.
— Darstellung dess., von *O. Barth* 113, 15.
Copal, über die warzige Oberfläche desselben, nach *Göppert* 115, 53.
Coton antinicotique, von *Ferrier* 113, 182.
Cubeben, Verfälschung derselb. 115, 83.
Cyanquecksilber-Acetonitril, nach *O. Hesse* 114, 271.
Cyansulfid, nach *F. Linnemann* 114, 270.
Cyanverbindungen, Darstellung ders. mittelst des Stickgases der atmosph. Luft, nach *Marguerite* und *de Sourdeval* 113, 174.
Cypressenholz, von *Göppert* 113, 36.
Czigelkaer Mineralwasser, analysirt von *E. von Kovacs* 116, 178.

D.

Dammarharzbaum 116, 82.
Dampfkessel, Fett eine Ursache ihrer Zerstörung, nach *Bolley* 114, 66.
Daniellsche Batterie, Verbesserung ders., von *Strache* 113, 51.
Desinficiren brandiger, fauliger Wunden durch Blauholzextract, nach *Desmatis* 114, 63.
Desinfectionsmittel, übermangans. Alkalien, nach *Condy* 114, 251.
Dextrin reducirt die Kupferlösung, nach *Kemper* 115, 250.
Dhurmsalla, Aërolith von, Analyse von *Jackson* 113, 136.
Diäthylamin, salzsaures, Einwirkung von salpetrigs. Kali auf dasselbe, nach *Geuther* 116, 14.
Diamanten künstlich darzustellen (?), nach *Gannal* 114, 174.
Dicyandiamid, nach *J. Haag* 115, 55.
Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure, nach *Heintz* 115, 66.
Dimethylencarbon-Aethylenäthernatron, nach *Geuther* 116, 104.
Dinitronaphthalin-Farben, nach *Troost* 115, 78.
Dinten der Alten, von *Landerer* 113, 125.
Dinte, braune, von *Ihlo* 113, 34.
Doberaner Stahlquelle, analysirt von *Fr. Schulze* 116, 176.
Drahtgewebe zur Verhütung der Entzündung von Alkoholdämpfen, nach *Surmay* 113, 77.
Dulcit, identisch mit Melampyrin, nach *L. Gilmer* 115, 165.
— Löslichkeit dess., nach *Gilmer*, *Erlenmeyer* u. *Wanklyn* 113, 28.
Dünger aus Seemuscheln, analysirt von *E. Harms* 116, 143.
Düngung mit Granit 114, 74.
Dürkheimer Soole, nach *Bunsen's* Analysen 114, 275.

E.

Ebenholz, von *Göppert* 113, 38. 39. 43.
Egestorffshaller Soolquelle, analys. v. *E. Lenssen* 116, 176.
Eichenholz, nordamerik., von *Göppert* 113, 37.
Eis, spec. Gew. dess., nach *Dufour* 116, 271.
Eisen, Cementation dess., nach *Caron* 113, 165.
— Schwefelungsstufen dess., nach *Rammelsberg* 115, 11.
— Verhalten dess. zu kohlens. Wasser, nach *von Hauer* 113, 139.
— zerlegt das Wasser bei Gegenwart von Kohlensäure, nach *Sarzeau* 113, 139.
Eisenammonium, nach *H. Meidinger* 114, 254.
Eisengehalt der Asche von Trapa natans, nach *Gorup-Besanez* 113, 95.
Eisenholz, von *Göppert* 113, 41. 42. 44.
Eisenoxyd, pyrophosphorsaures Natron-, nach *Leras* 116, 273.

Digitized by Google

Eisenoxyd, Verbindung mit Magnesia, nach *K. Kraut* 116, 36.
Eisenwaaren, Firniss gegen Rost, nach *Conte* 116, 83.
Eisenwasserstoff, nach *Wanklyn* u. *Carius* 113, 72.
Elayljodür mit Einfach-Chlorjod, nach *Geuther* 114, 269.
Elemente, Atomvolum u. spec. Wärme derselb., von *Weikart* 113, 47.
Entfuselung des Branntweins, nach *Reyher* 114, 70.
Erythrit, Constitution dess., von *V. de Luynes* 113, 31.
Eschenholz, ungarisches, von *Göppert* 113, 38.
Essigäther, Zersetzung durch Alkalien, nach *Berthelot* und *Fleurieu* 115, 61.
Essigsäure, Erklärung ihres Verhaltens beim Verdünnen mit Wasser, von *H. Drümmer* 116, 131.
— ein Gährungsproduct des schleimsauren Kalks, nach *Rigault* 113, 241.
— Prüfung ders. auf Empyreuma, nach *Lightfoot* 113, 177.
— Untersuchungen über dies., von *A. Geuther* 116, 97.
Essigsaures Ammoniak, nach *Kraut* 116, 38.
Euphorbium, Stammpflanze d. officinellen ist Euphorbia resinifera Berg 116, 211.
Exotische Hölzer, von *Göppert* 113, 35.
Explosion von Dampfkesseln durch Fett verursacht, nach *Bolley* 114, 66.
Extracte, Vorkommen von Salzen u. kryst. Stoffen in dens., nach *H. Ludwig* 115, 166.

F.

Fabrikation von Salpeter, Seignettesalz, chem. reinem Weinstein, Weinsäure, schwefels. Kali u. Natron in Einer Folge, nach *Guido Schnitzer* 115, 266.
Färbung der Banknoten, nach *Landerer* 116, 145.
Farbe zum Bezeichnen von Fässern, Kisten 114, 73.
— des Wassers 114, 76.
Faulige, brandige Wunden durch Blauholzextract zu desinficiren, nach *Desmatis* 114, 63.
Fenchelöl, nach *Kraut* und *Schlun* 116, 25.
Fernambukholz, von *Göppert* 113, 42.
Ferrum lacticum, vortheilhafte Darstellung dess., von *Gerves* 113, 103.
Fette vermindern die Löslichkeit der arsenigen Säure, nach *Blondlot* 113, 84.
Fettflecken zu entfernen durch Benzolmagnesia, nach *Hirzel* 114, 71.
Fette Oele, mit Rüböl verfälscht, Entdeckung, nach *F. Schneider* 114, 64.
— Stoffe im Dampfkessel die Ursache von Explosionen, nach *Bolley* 114, 66.
Ficatinholz, von *Göppert* 113, 43.
Filtrirpapier, schwed., Chlorgehalt desselb., nach *Wittstein* 116, 81.
Firniss für Eisen- und Stahlwaaren gegen Rost, nach *Conte* 116, 83.
Fleisch, phosphor. Leuchten desselb., nach *W. Hankel* 114, 65.
Fliegenvertilgung 114, 69.
Fluor in der Asche von Lycopodium clavatum, nach *Fürst Salm-Horstmar* 114, 63.
Fluorescenz von Pflanzen-Auszügen, nach *Greiss* 113, 257.
Fluorescirende Stoffe der Rosskastanienrinde, nach *Stokes* 113, 257.
Fluorzirkonium-Verbindungen, nach *Marignac* 113, 159.
Frankenhausener Soolquelle, analysirt von *A. Kromayer* 114, 219.
Franzosenholz, von *Göppert* 113, 40.
Frauenberg, Quellwasser (bei Sondershausen), analysirt von *H. Ludwig* 116, 1.
Fürstenbrunnen, Wasser, analysirt von *H. Ludwig* 115, 200.
Fussböden-Anstrich 114, 70.
Fussböden, Leinölanstrich derselb., nach *Ammermüller* 116, 84.

Digitized by Google

G.

Gährung, nach *Pasteur* 116, 94.
— alkoholische, nach *Lunge* 113, 91.
Galbanum, analys. von *Mösmer* 113, 179.
Gase, aus lebenden Pflanzen ausgehaucht, enthalten auch Kohlenoxydgas, nach *Boussingault* 116, 95.
— Wirkung der Gefässwandungen auf dieselb., nach *Deville* 113, 53.
Gefrieren des Wassers reinigt das letztere, nach *Robinet* 113, 137.
Gelbholz, von *Göppert* 113, 37.
Getreidekörner chemisch zu enthülsen, nach *Lemoine* 116, 78.
Gewächse, officinelle, des bot. Gartens zu Breslau, nach *Göppert* 114, 126.
Gichtknoten, analys. von *W. Pfeffer* 113, 120.
Giftige Schlangen im Orient, von *Landerer* 113, 45.
Glasur für Ofenkacheln 116, 71.
Glonoïn, Darstellung dess., von *O. Barth* 113, 18.
Glycerin, Verhalten dess. zu der Arsensäure, nach *H. Schiff* 114, 261.
Glycerinsalbe, nach *Wagner* 113, 242.
— nach *Debout* 113, 243.
Glycerinsäure, Umwandlung ders. in Acrylsäure, nach *F. Beilstein* 115, 67.
Glycolamid, nach *Heintz* 115, 66.
Granadillholz, von *Göppert* 113, 42.
Granit als Dünger 114, 74.
Graphitartige Verbindung im Roheisen, nach *Calvert* 113, 70.
Griesholz, von *Göppert* 113, 42.
Guajakharz, Bestandtheile desselben, nach *Hadelich* 115, 107.
Guajakharzsäure und Pyroguajacin, nach *Hlasiwetz* 113, 180.
Guajaktinctur, ein Reagens auf Chromsäure, nach *H. Schiff* 113, 72.
Guano, peruanischer 114, 75.
Gummiarten, Zusammensetz. ders., nach *Frémy* 113, 243.
Gusseisen u. Stahl, chem. Zusammensetzung derselb., nach *Caron, Frémy, Despretz, Marchand etc.* 113, 166.
Gussstahl, indischer (Wootz) 116, 73.

H.

Haarballen aus den Gedärmen der Wiederkäuer, nach *H. Hoffmann* 115, 260.
Hämatoidin, identisch mit Bilifulvin, nach *Max Jaffe* 115, 189.
Harn, Entdeckung von Zucker in demselb., nach *Bence Jones* 113, 184.
— Gehalt an Hippursäure und Harnsäure, nach *Bence Jones* 115, 258.
— Nachweisung von Salicin in demselb., nach *X. Landerer* 116, 197.
Harnsäure, nach *Bence Jones* 115, 258.
Harnsaures Natron, nach *Baumgarten* 115, 256.
Harnstoffe, mehratomige, nach *Volhard* 115, 255.
Heldrunger Soolquelle, analysirt von *L. F. Bley* u. *Gust. Bley* 115, 1.
Heringslake, analys. von *Girardin* u. *Marchand* 113, 182.
Herzbeutel-Wassersucht, Flüssigkeit von einer solchen, analys. von *Landerer* 113, 123.
Heteromorphie der Metalle, nach *Rammelsberg* 116, 201.
Heuschreckenbaumholz, von *Göppert* 113, 42.
Hexylen aus Melampyrin, von *Erlenmeyer* u. *Wanklyn* 113, 30. 116, 121.
Hexylenverbindungen, von *Erlenmeyer* u. *Wanklyn* 116, 111.
Hippursäure, nach *K. Kraut* 116, 39.
Hoffsches Malzextract, Analyse von *Flückiger* 113, 87.
Hoffsche Malzpräparate, nach *Wittstein* 116, 77.
Holzkitt 114, 70.

Digitized by Google

Holzkohle, neue Eigenschaften ders., nach *Millon* 113, 153.
Hölzer, ausländische, von *Göppert* 113, 35.
Hippursäure, nach *Bence Jones* 115, 258.
Hydantoin, nach *A. Baeyer* 115, 257.

I und J.

Jacarandenholz, von *Göppert* 113, 38.
Jalappenknollen auf Harzgehalt zu prüfen, nach *Schacht* 114, 124.
Jenaer Quellwasser, analysirt von *Kromayer* 115, 193.
Indianischer Wasserkrug, Sarracenia purpurea, nach *O. Berg* 114, 245.
Industrie-Ausstellung, brasilian., nach *Peckolt* 115, 145.
Infusionsthierchen, Fortpflanzung derselben, nach *Balbiani* 116, 182.
Infusum sennae compos., Aufbewahrung dess. in filtrirter Luft, nach *Dusch* u. *Schröder* 113, 83.
Jod 115, 89.
— in Menyanthes trifol., nach *Denzel* 116, 266.
— Auflösung dess., nach *O. Hesse* 114, 169.
— benzoësaures, Zersetzung desselben, nach *Schützenberger* 113, 78.
— Verhalten dess. gegen Zweifach-Schwefelzinn, nach *R. Schneider* 113, 169.
— und weisser Präcipitat, nach *Schwarzenbach* 113, 172.
— Zubereitung des Stärkemehls als Reagens darauf, nach *Béchamp* 114, 169.
Jodäthyl u. Einfach-Chlorjod, nach *Geuther* 114, 269.
Jodamylum, Entfärbung dess., nach *Kemper* 115, 252.
Jodantimon u. dessen Isomorphie mit Jodwismuth, nach *R. Schneider* 113, 168.
Jodgewinnung, nach *Schwarz* 113, 151.
— nach *Luchs* 113, 151.
Jodkalium, Darstellung mittelst Jodphosphors u. schwefelsauren Kalis, nach *Pettenkofer* 113, 152.
Jodkaliumkleister, empfindliches Reagens auf Salpetersäure u. salpetrige Säure, nach *Schönbein* 113, 61, 63.
Jodlithium, Darstellung, nach *J. v. Liebig* 113, 155.
Jodpropionsäure, nach *Beilstein* 115, 67.
Jodsaur. Natron-Bromnatrium, analysirt von *Rammelsberg* 113, 14.
Jodsilber, Löslichkeitsverhältnisse, nach *F. Field* 114, 266.
Jodwasserstoffsäure, Darstellung, nach *Riekher* 114, 168.
Jodwismuth, Doppelsalze desselb., nach *Linau* 113, 167.
Johannisbader Sprudel, Analyse von *Redtenbacher* 114, 274.
Johannisbeersyrup, Färbung dess., nach *Gaultier de Claubry* 116, 178.
Ipecacuanha, Untersuchung ders., von *H. Reich* 113, 193.
Iri-bia-branca-Holz aus Brasilien, von *Göppert* 113, 43.
Iridium, nach *H. St. Cl. Deville* u. *Debray* 114, 13.
Isodiglycol-Aethylensäure, nach *Barth* u. *Hlasiwetz* 113, 185.

K.

Kaliumeisenkupfercyanür, nach *Müller* u. *Wonfor* 115, 58.
Kaliumhyperoxyd, nach *V. Harcourt* 116, 241.
Kaliumplatincyanür, Wirkung auf den thierischen Organismus, nach *Schwarzenbach* 115, 262.
Kalk, kohlens., im Trinkwasser der Gesundheit nicht zuträglich, nach *Grimaud de Caux* 114, 250.
Kamala, analysirt von *J. Erdmann* 114, 239.
Kawawurzel, analys. von *Cuzent* 115, 83.
Kesselstein, Mittel zur Verhütung desselb., nach *Bischof* 116, 166; n. *Sauerwein* 116, 168.

Digitized by Google

Kieselsäure durch Dialyse, nach *Church* 116, 262.
— Entfernung derselb. aus der Pottasche, nach *Rieckher* 113, 154.
Kitt für Holz etc. 114, 70.
— für Stubenöfen, nach *Creuzberg* 114, 72.
Kleider, unverbrennliche, nach *L. C. Marquardt* 113, 90.
Kleister für Tapeten u. ihre Papierunterlage, nach *Loeffz* 114, 69.
Kobaltgelb, n. *Hayes* 116, 74.
Kobaltnickelkies, nach *Rammelsberg* 114 254.
Kobaltsesquioxyd, Verhalten dess. gegen neutrales schwefligsaures Natron, Kali u. Ammoniak, nach *Geuther* 116, 18.
Kobellit, nach *Rammelsberg* 114, 255.
Kochsalzgewinnung aus Salzmutterlaugen, nach *Sillo* 115, 269.
Königschinarinde auf Alkaloidgehalt zu prüfen, nach *Schacht* 114, 122.
Königsholz, v. *Göppert* 113, 43.
Kornährenholz, von *Göppert* 113, 43.
Kohlenkalk-Petrefacten Oberschlesiens, nach *C. v. Albert* 115, 46.
Kohlensäure, Bestimmung derselb. in der atmosphär. Luft, 113, 55.
— Eigenschaften der flüssigen, nach *G. Gore* 114, 124.
— directe Umwandlung ders. in Ameisensäure, nach *Kolbe* u. *Schmitt* 113, 125.
Kohlensäurebestimmung, nach *Strolba* 114, 175.
Kohlensaures Kali, reines, von *Bohlig* und *Roth* in Eisenach 115, 96.
Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer, nach *Schorlemmer* 115, 73.
Korallenholz, von *Göppert* 113, 42.
Kräuterliqueur von *Daubitz* 116, 274.
Kräuterpulver des Geheimmittel-Fabrikanten Ober-Sanitätsraths und Hofmedicus Dr. *Le Roi* 116, 274.
Kreatinin, nach *C. Neubauer* 115, 173.
Kreosot, Farbstoff daraus, nach *Kolbe* u. *Schmitt* 115, 76.
— verdicktes, nach *Martin* 113, 178.
Kreosotum condensatum, nach *Martin* 116, 273.
Kreuzbeerenpigment, nach *Bolley* 113, 95.
Kröte, die scharfe Flüssigkeit in den Drüsen derselb., nach *Davy* 115, 260.
Kropfpulver, v. *Cruse* 116, 275.
Krystallinische Ausscheidungen aus Extracten, nach *H. Ludwig* 115, 166.
Kupfer auf nassem Wege aus den Erzen zu ziehen, nach *P. Spence* 116, 74.
Kupferchlorid zur Chlorbereitung, nach *Laurens* 113, 70.
Kupferlösung wird durch Dextrin reducirt, nach *Kemper* 115, 250.
Kupferoxyd-Ammoniak löst Seide, nach *Ozanam* 115, 177.
Kupferoxydul, nach *H. Schiff* 113, 171.
Kupfervitriol vom Eisen zu reinigen, nach *Bucco* 113, 75.

L.

Lackmuspräparat, haltbares, nach *Vogel* 116, 80.
Lait antéphelique, Analyse von *Wittstein* 113, 116.
Leberthran, Desinfection und Parfümirung dess., nach *Jeanel* 113, 84.
— seinen üblen Geschmack zu benehmen, nach *Martin* 114, 65.
— mit Magnesia usta gegeben, wird besser assimilirt 114, 65.
Ledum palustre, äther. Oel, nach *Fröhde* 115, 85.
Leichtflüssiges Metall, von *Wood* 114, 263.
Leimsorten, nach *Risler-Beunat* 115, 261.
Letternholz, von *Göppert* 113, 43.
Leuchten des Fleisches, nach *W. Hankel* 114, 65.

Digitized by Google

Leuchtgas, Gehalt desselb. an Schwefelkohlenstoff 113, 96.
Leuchtstoffe, Darstellung derselben, nach *Dullo* 113, 88.
Lignum nephriticum, von *Göppert* 113, 42.
— sanctum, v. *Göppert* 113, 40.
Ligustrum vulgare, die Rinde desselb. enthält Syringin, von *Kromayer* 113, 19.
Liquor ammonii caustici, Darstellung nach *Fresenius* 116, 233, 271.
Lithion im Meteorstein von Juvenas u. Parnellee, nach *Bunsen* 113, 155.
Lithiumchlorid im Thermalwasser von Baden-Baden, nach *Bunsen* 113, 155.
Lithiumjodid, Darstellung, nach *J. v. Liebig* 113, 155.
Locustholz, v. *Göppert* 113, 42.
Lopezwurzel, analysirt von *Schnitzer* 116, 91.
Luftgehalt der Wässer, nach *Lefort* 116, 148.
Luftholz, von *Göppert* 113, 42, 43.
Lycopodium clavatum enthält Fluor in seiner Asche, nach *Fürst Salm-Horstmar* 114, 63.

M.

Mahagoniholz, von *Göppert* 113, 40, 41.
Malzextract, Hoffsches, anal. von *Flückiger* 113, 87.
Malzpräparate, Hoffsche, anal. von *Wittstein* 116, 72.
Magnesia, äpfelsaure, im Extr. cardui bened., nach *Frickhinger* 115, 165.
— und Benzol zur Entfernung von Fettflecken, nach *Hirzel* 114, 71.
— usta befördert die Assimilation des Leberthrans, nach *Dannecy* 114, 65.
— verbindet sich mit Eisenoxyd, nach *Kraut* 116, 36.
Magnesiasalze, Wirkung von doppelt-kohlens. Ammoniak auf dies., nach *Divers* 114, 250.
Magnesit 115, 91.
Mangan in der Asche von Trapa natans, nach *Gorup-Besanez* 113, 95.
Mangroveholz, von *Göppert* 113, 39.
Manna vom Sinai u. von Kurdistan, nach *Berthelot* 115, 81.
Mannit, Umwandlung dess. in Traubensäure, nach *Carlet* 113, 246.
Mannitsäure, nach *Gorup-Besanez* 113, 242.
Marantastärke, Prüfung ders. auf Kartoffel- u. Weizenstärke, von *J. F. Albers* 113, 210.
Marrubiin, Darstellung nach *Ed. Harms* 116, 141.
Mäusevertilgung 114, 69.
Meerschwämme, Zucht ders., nach *Lamiral* 116, 270.
Melampyrin, Constitution desselb., n. *Erlenmeyer* u. *Wanklyn* 113, 25.
— identisch mit Dulcit, nach *L. Gilmer* 115, 165.
Melin u. Meletin, nach *W. Stein* 116, 54.
Mennigekitt ist in Bleichereien zu meiden, nach *Persoz* 116, 84.
Menthacamphor, nach *Oppenheim* 113, 180.
Mentha-Oel, sog. festes, nach *Gorup-Besanez* 113, 180.
Menyanthes trifoliata, Jodgehalt, nach *Denzel* 116, 266.
Metall, ein neues im Platin von Rogue River (Oregon), nach *Chandler* 114, 267.
— leichtflüssiges, von *Wood* 114, 263.
Metalle, Heteromorphie ders., nach *Rammelsberg* 116, 201.
Metastyrol, nach *Kowalewsky* 113, 182.
Meteorit von Alessandria, nach *Schrauf* 116, 263.
Meteorstein von Bachmut, v. *Wöhler* analys. 114, 252.
Meteorsteinfall im Kaukasus 114, 252.
Methionsäure, nach *A. Strecker* 115, 58.
Milch, Prüfung auf ihren Handelswerth, nach *G. Hoyermann* 116, 127.

Digitized by Google

Milchprüfung, nach *Schlienkamp* 116, 126.
— nach *C. G. Wittstein* 114, 227.
— 115, 26.
Mineralien, Stickstoff u. organische Substanzen in denselb., nach *Delesse* 113, 68.
Mineralölfabrikation, Wiedergewinnung der Säuren und Alkalien, die dabei zur Bereitung dienten, nach *Perutz* 116, 88.
Mineralwasser von St. Achaz bei Wasserburg am Inn, anal. von *Wittstein* 116, 177.
— von Czigelka in Ungarn, anal. von *E. v. Kovacs* 116, 178.
— von Essen, analys. von *Kemper* 113, 9.
— zu Wildungen, analys. von *R. Fresenius* 116, 171.
Mohnöl im Mandelöl u. Olivenöl nachzuweisen 116, 86.
Morin, von *Wagner* 116, 266.
— u. Moringerbsäure, nach *Delffs* u. *Wagner* 115, 80.
— u. Quercetin, nach *Hlasiwetz* 113, 255.
Morphium in toxikolog. Beziehung, nach *Lefort* 113, 84.
— verdeckt die Strychninreaction, nach *J. Reese* 115, 264.
Morsuli Zingiberis 116, 274.
Moschus, neue Sorte dess., nach *Berg* 114, 242.
Mottentinctur, chinesische 116, 91.
Murexid, nach *Braun* u. *Broomann* 115, 256.
Musenarinde, Abstammung, nach *Schimper* u. *Buchner*, Analyse von *Thiel* 114, 63.
— von Albizzia anthelmintica 115, 87.
Mutterkorn, Chemisches über dass., von *H. Ludwig* 114, 193.
— mikroskop. Untersuchung dess., von *Gonnermann* 114, 106.
Mutterlauge der Frankenhausener Soolquelle, analys. von *A. Kromayer* 114, 219.

N.

Naphtylamin, violetter Farbstoff daraus, nach *Du Wildes*, 115, 79.
Natrium, Verhalten dess. zu Wasser, nach *Wittstein* u. *Böttger* 114, 176.
Natriumhyperoxyd, nach *V. Harcourt* 116, 241.
Natron, phosphors., Löslichkeit dess., nach *N. Neese* in Kiew 113, 212.
Natronlauge, Darstellung nach *Kuhlmann* 114, 176.
Natronquelle von Weilbach, analys. v. *R. Fresenius* 116, 169.
Natronseen Aegyptens, nach *Willms* 116, 251.
Natrum carbonic. purum, aus käuflicher Soda, nach *W. Linau* 115, 268.
Natrum hypophosphorosum, nach *Hager* 115, 91.
Nilschlamm, Bildung dess., nach *Méhédin* 116, 260.
Nitrile organ. Säuren lassen sich in die Aminbasen der entsprechenden Alkohole umwandeln, nach *O. Mendius* 114, 268.
Nitrobenzol, Umwandlung desselben in Benzol und Ammoniak, nach *Scheurer-Kestner* 115, 75.
Nitronaphthalin, Naphtylamin und gefärbte Derivate ders., nach *Roussin* 115, 76.
Nussbaumholz, von *Göppert* 113, 41.
Nymphenholz, aus Afrika, von *Göppert* 113, 43.

O.

Oelbaumholz, von *Göppert* 113, 38.
Oele, ätherische, Verfälschungen ders., nach *Bolley* 115, 71.
Oele, fette, Verfälschung ders. mit Rüböl, Entdeckung ders. nach *Fr. Schneider* 114, 64.
Oenanthsäure ist nach *Fischer* ein Gemisch von Caprinsäure und Caprylsäure 113, 177.
Ofen, Kaiserbad, Analyse der Amazonenquelle und der Heilquelle, von *Pohl* 116, 228.
Ofenkacheln-Glasur 116, 71.
Ofenkitt, nach *Creuzburg* 114, 72.
Officinelle Gewächse, nach *Göppert* 114, 133.

Digitized by Google

Ol. Jecoris Aselli, Desinfection dess., nach *Jeanel* 113, 84.
— Ricini, Parfümirung dess., nach *Jeanel* 113, 84.
Opium, französisches, nach *Guibourt* 116, 264.
— garantirtes (10 Proc. Morphin enth.), von *Riedel* 116, 268.
— persisches, nach *Reveil* 113, 81.
Opiumprüfung, nach *Schacht* 114, 119.
Opodeldoc, nach *Frederking* 116, 274.
Orangenblüthwasser, Aufbewahrung, nach *Guillermont* 113, 79.
Orangenholz, von *Göppert* 113, 40.
Organische Substanzen in den Brunnenwäsern, von *A. Vogel* 116, 165.
— — in Mineralien, nach *Delesse* 113, 68.
Osmiridium, nach *Deville* u. *Debray* 114, 26.
Osmium, nach *Deville* u. *Debray* 114, 23.
Oxalsäure, Zersetzung durch Sonnenlicht, nach *W. Seekamp* 115, 65.
Oxaminsäure, nach *Toussaint* 115, 65.
Oxygenirtes Wasser, Darstellung dess., von *Duprey* 116, 233.
Ozongehalt der atmosph. Luft, von *C. Begemann* 113, 1.

P.

Palladium, nach *Deville* und *Debray* 114, 21.
Palmenholz, von *Göppert* 113, 36.
Palmiraholz, v. *Göppert* 113, 43.
Panacocoholz, von *Göppert* 113, 42.
Paracarthamin, nach *Stein* 116, 68.
Paraguay-Thee, nach *Stahlschmidt* 115, 86.
— Gehalt dess. an Theïn, nach *Stahlschmidt* 115, 170.
Paraffin, Anwendung, nach *A. Vogel* 116, 87.
Passatstaub, analys. v. *Ehrenberg* 114, 251.
Pergamentpapier, mittelst Chlorzink, nach *Taylor* 113, 89.
Peru-Guano, nach *Liebig* 114, 75.
— nach *Malaguti* 114, 75.
Petrefacten im Kohlenkalk Oberschlesiens, nach *C. v. Albert* 115, 46.
Pferdefleischholz, von *Göppert* 113, 39.
Pfirsischblätterwasser, nach *Reinsch* 115, 57.
Pflanzenbasen 115, 91.
Pflanzenfarben, Reactionen ders., nach *Gaultier de Claubry* 116, 178.
Pflanzengelb, Bemerkungen darüber, v. *H. Ludwig* 113, 256.
Pflanzenwachsthum u. Wanderung der Pflanzen 116, 220.
Pflanzenzonen, nach *A. von Humboldt* 116, 216.
Pharmacopoea germanica, über die Abfassung einer solchen, Ansichten von *E. F. Bley* und *Th. Geiseler* 115, 97.
Phenyl, nach *Fittig* 113, 178.
Phosphorchlorid, nach *H. Müller* 114, 83.
Phosphorisches Leuchten des Fleisches, n. *W. Hankel* 114, 65.
Phosphoroxychlorid, seine Wirkung auf die trocknen Salze einbasischer organischer Säuren, nach *Geuther* 115, 64.
Phosphoroxyd, nach *Landerer* 116, 200.
Phosphorsäure, quantit. Bestimmung ders., nach *Girard* 114, 173.
Phosphors. Kalk, krystallinischer, nach *Bence Jones* 115, 260.
— Natron, Löslichkeit dess., nach *N. Neese* in Kiew 113, 212.
nach *Wittstein* 115, 43.
— Wismuthoxyd, nach *Kraut* 116, 37.
Phosphorsulfochlorid, Darstellung dess. 116, 240.
Phosphorverbindungen in der Luft, nach *Barral* 113, 148.
Pikrinsäure, nach *Carey Lea* 115, 75.
Pinacolin, nach *R. Fittig* 115, 64.

Digitized by Google

Platin und seine Begleiter, von *H. St. Cl. Deville* und *Debray*, Auszug ihrer Abhandl. von *H. Ludwig* 114, 1.
— von Rogue River (Oregon) enthält ein neues Metall, nach *Chandler* 114, 267.
Platinmetalle, von *Claus* 113, 135.
Platinrückstände, Analyse nach *Deville* u. *Debray* 114, 30.
Platinüberzug von Porcellangefässen, nach *Elsner* 114, 67.
Pockholz, von *Göppert* 113, 40.
Pomeranzenblüthenwasser, nach *Guillermont* 113, 79.
Porcellangefässe mit Platinüberzug, nach *Elsner* 114, 67.
Porcellanschalen zu kitten 116, 70.
Portland-Cement 116, 69.
Preisfrage der Hagen-Bucholzschen Stiftung für 1862, Bericht über dieselbe, von *L. Bley* u. *H. Ludwig* 113, 193.
Protocatechusäure, nach *Strecker* 113, 247.
Pyrophosphorsaures Eisenoxydnatron, nach *Leras* 116, 273.

Q.

Quecksilber, volumetr. Bestimmung dess., nach *C. W. Hempel* 114, 262.
Quecksilbernachweis, nach *van den Broek* 114, 265.
Quercetin, kommt auch in den Kreutzbeeren vor, nach *Bolley* 113, 95.
— nach *Hlasiwetz*, *Pfaundler* u. *v. Gilm* 112, 256.
Quercitrin, nach *Zwenger* u. *Dronke* 113, 247.

R.

Raupenvertilgung 114, 69.
Rebhuhnholz, von *Göppert* 113, 42.
Rhabarber 115, 84.
Rhodium, nach *Deville* und *Debray* 114, 19.
Ricinusöl, Darstellung dess., nach *Bonneville* 113, 82.
Ricinusöl, Parfümirung dess., nach *Jeanel* 113, 84.
Robinin, Rutin und Quercitrin, nach *C. Zweger* u. *F. Dronke* 113, 247.
Roheisen, angebl. Stickstoffgehalt dess., nach *Rammelsberg* 115, 23.
— chemische Natur dess., nach *Rammelsberg* 116, 201.
— enthält graphitartige Verbindungen, nach *Calvert* 113, 70.
Rohrzucker, Umwandlung dess. durch die Gährung, nach *Berthelot* 113, 241.
— Unterscheidung dess. vom Traubenzucker durch ammoniak. Bleiessig 113, 241.
Rosenholz, brasilianisches, v. *Göppert* 113, 43.
— von Martinique 113, 43.
— der Antillen 113, 43.
Rosskastanie, Bestandtheile ders., nach *Rochleder* 116, 269.
Rosskastanienrinde, fluorescirende Stoffe derselb., nach *Stokes* 113, 257.
Rothholz von Java (Japan), Bimas, von *Göppert* 113, 42.
Rothweine, Bündtener, Gallussäuregehalt derselben, nach *Simmler* 116, 79.
Rubidium, nach *Bunsen* 114, 84. 177.
— Gewinnung aus Pottasche, nach *Erdmann* 114, 178.
— Vorkommen in Feldspath, nach *Erdmann* 114, 179.
— in Vegetabilien, nach *Grandeau* 113, 158.
— Vorkommen in Pflanzen, nach *Grandeau* 116, 259.
— und Caesium, nach *Bunsen* 113, 156; Vorkommen 113, 158.
— und Caesium im Carnallit, nach *Erdmann* 114, 179.
Rubidiumoxyd, überchlorsaures, nach *Longuinine* 113, 157.
Rüböl in anderen fetten Oelen zu entdecken, nach *F. Schneider* 114, 64.
Ruthenium, nach *Deville* u. *Debray* 114, 16.
Rutin, nach *Zwenger* u. *Dronke* 113, 247.

S.

Saalwasser, analysirt von *Kromayer* 115, 193.

Digitized by Google

Salicin, im Biere nachzuweisen, nach *H. Ludwig* 116, 198.
— im Harne, nach *Landerer* 116, 197.
Salmiaksublimation, nach *Calvert* 113, 142.
Salmiak, Zersetzung dess. durch die Hitze, nach *Pebal* 116, 235.
Salmiakgeistbereitung, nach *Fresenius* 116, 233. 271.
Salpeterbildung, Theorie ders., nach *Millon* 113, 145.
Salpeterfabrikation, nach *Guido Schnitzer* 115, 266.
Salpeterprobe, von *F. Reich* 115, 270.
Salpetersäure, empfindlichste Reagentien auf dieselbe, nach *Schönbein* 113, 61.
— Umwandlung in Ammoniak durch Zink, nach *Franz Schulze* 113, 64.
— Vergiftung durch die Dämpfe ders. 116, 233.
— Vorkommen ihrer Salze im Braunstein, nach *Deville* und *Debray* 116, 236.
— rauchende, Darstellung ders., nach *Brunner* 113, 67.
Salpetersäureäther, nach *J. Persoz* 115, 59.
Salpetersäurebestimmung nach *H. Rose* 114, 163.
— nach *Franz Schulze* 113, 65.
Salpetersäuregehalt der atmosph. Luft, nach *Cloëz* 113, 60.
Salpetersäuregewinnung, nach *F. Kuhlmann* 116, 238.
Salpetersaures Ammoniak in thierischen Flüssigkeiten, nach *Schönbein* 115, 259.
Salpetersaures Natron, Verhalten gegen Braunstein, nach *Wöhler* 113, 163.
Salpetrige Säure, bildet sich bei Einwirkung von Kupfer auf Ammoniak bei Anwesenheit von atmosph. Luft, nach *Peligot* 114, 166.
— — empfindl. Reagentien auf dies., nach *Schönbein* 113, 61.
Salpetrigsäureäther, nach *C. Lea* 115, 58.
Salpetrigsaures Ammoniak bildet sich bei Verbrennungsprocessen, nach *Böttger* 113, 148.
Salpetrigs. Ammoniak, Bildung dess., nach *Schönbein* 116, 236.
Salze und krystall. Stoffe in Extracten, nach *H. Ludwig* 115, 166.
Santelholz, v. *Göppert* 113, 42.
Santonin, statt dess. Strychnin abgegeben, eine Folge davon die Vergiftung eines Knaben, nach *Neese* 113, 217.
Sarkosin, gleich Methylamido-Essigsäure, n. *Volhard* 115, 174.
Sarracenia purpurea, indian. Wasserkrug, nach *O. Berg* 114, 245.
Sauerstoffgas, Bereitung dess., von *De Luca* 113, 52.
Säuren, Apparat zum Auffinden derselben, von *Pisani* 113, 133.
— einbasische, nach *A. Geuther* 116, 97.
Säuregehalt der Weine, Bestimmung dess., nach *Pohl* 193, 93.
Schellack zu bleichen 116, 82.
Schiesspulver, weisses, nach *Hudson* 114, 66.
Schimmelbildung, Einfluss derselben auf die Erzeugung von Ammoniak, nach *Jodin* 114, 166.
Schlamm des Nils, Bildung dess. 116, 260.
Schlangen, giftige, im Orient, von *Landerer* 113, 45.
Schlangenbiss, nordamerikanische Heilmittel gegen dens., nach *Maisch* 115, 262.
Schlangenholz, von *Göppert* 113, 43.
Schleimsaurer Kalk liefert bei der Gährung hauptsächlich Essigsäure, nach *Rigault* 113, 241.
Schmelztiegel von Speckstein 114, 67.
Schwämme, gebleichte, nach *Artus* 115, 87.
— Meerschwämme, Zucht ders., nach *Lamiral* 116, 270.
Schwefel, Bestimmung dess. in den Schwefelkiesen, nach *Pelouze* 114, 171.

Digitized by Google

Schwefel, neue Eigenschaften desselben, nach *Dietzenbacher* 114, 171.
Schwefelcyanammonium, nach *Millon* 114, 84.
Schwefelgewinnung a. Schwefel-Eisen, -Kupfer, -Zink und Schwefelcalcium, nach *J. Brunfaut* 113, 75.
Schwefeleisen der Meteoriten, nach *Rammelsberg* 115, 11.
Schwefelkohlenstoff im Steinkohlenleuchtgase, nach *Vogel* u. *A. W. Hofmann* 113, 96.
Schwefelmetalle in der Soda zu bestimmen, nach *Scheurer-Kestner* 116, 250.
— — — nach *Lestelle* 116, 250.
Schwefelsäure, maassanalytische Bestimmung ders., nach *Wildenstein* 116, 239.
— Reduction ders. zu Schwefelwasserstoff, nach *Kolbe* 113, 153.
Schwefelsäurefabrikation, Krystallbildung dabei, von *A. Rose* 113, 68.
Schwefelsaures Chinin, nach *Jobst* u. *Hesse* 114, 60.
Schwefelwasser, Pulver zur schnellen Bereitung dess., nach *Pouillet* 116, 168.
Schwefelzinn, Verhalten dess. gegen Jod 113, 169.
Schweflige Säure zerfällt bei Gegenwart von Wasser bei 200° C. in Schwefelsäure und Schwefel, nach *Wöhler* 116, 178.
Schwefligsaur. Natron, nach *Polli* 114, 172.
Schwefligsaure Salze (neutrale) in der Zuckerfabrikation benutzt, nach *A. Reynoso* 116, 75.
Sebaminsäure, nach *Kraut* 116, 40.
Seemuscheldünger der Granatguano-Fabrik zu Varel, analysirt von *E. Harms* 116, 143.
Seide, Einwirkung des Chlorzinks auf dies., nach *J. Persoz Sohn* 115, 177.
— löst sich in Kupferoxyd-Ammoniak, nach *Ozanam* 115, 177.
Seignettesalzfabrikation, nach *G. Schnitzer* 115, 266.
Seleuverbindungen, nach *H. Uelsmann* 114, 172.
Senföl, ätherisches, Bildung aus den Samen des schwarzen Senfs, nach *H. Will* u. *W. Körner* 115, 132, 214.
Serpentingefässe zu kitten, nach *Hanstein* 116, 70.
Sesamöl, Anwendung in der Pharmacie, nach *M. Roth* 114, 64.
Siccatif zu Zinkanstrich, nach *Girardin* 116, 83.
Siegellack, nach *Pottinger* 114, 71.
Silber, Chlor-, Brom- u. Jodsilber, Löslichkeit in gewissen Salzlaugen, nach *Field* 114, 266.
Silphium der alten Griechen, nach *Schroff* 116, 271.
Sinapismus glycerinatus, 115, 95.
Si-to-oh-balli-Holz, v. *Göppert* 113, 43.
Soda, Fabrikation kaustischer, nach *Fr. Kuhlmann* 116, 247.
— — — nach *Pauli* 116, 248.
Sodabereitung, nach *W. Gossage* 116, 248.
Sodafabrikation in England, nach *Gossage* 116, 271.
Solanicin, nach *A. Kind* und *C. Zwenger* 115, 171.
Solanin, von *Kromayer* 114, 113.
Solanum Lycopersicum, analysirt von *Enz* 116, 92.
Solanum pseudocapsicum, Vergiftung durch die Beeren dess., nach *Montani* 115, 264.
Sommersprossen, Mittel von *Solbrig* 116, 275.
— ein Pariser Mittel gegen dies., analys. von *Wittstein* 113, 116.
Sondershausener Quellwasser, analysirt von *H. Ludwig* 116, 1.
Soolquelle von Egestorffshall, analys. von *E. Lenssen* 116, 176.
— von Frankenhausen, Analyse von *A. Kromayer* 114, 219.
— zu Heldrungen, analys. von *L. F. Bley* und *Gustav Bley* 115, 1.
Spartein, nach *Mills* 116, 270.
Specif. Wärme der Elemente, von *Weickardt* 113, 47.
Speckstein-Schmelztiegel 114, 67.

Digitized by Google

Spiritus zu entfuseln 114, 70.
— nitrico aethereus zersetzt sich mit Spir. sulph. aeth. martiat. 116, 272.
— sulph. aeth. mart., zersetzt sich mit Spir. nitrico aeth. 116, 272.
Stärke, quantitat. Bestimmung derselben, nach *Dragendorff* 115, 159.
— in unreifen Früchten, nach *Payen* 115, 160.
Stärkemehl, Kleisterbildungs-Temperaturen desselben, nach *Liepmann* 113, 245.
— Zubereitung dess., als Reagens auf Jod, nach *Béchamp* 114, 169.
Stahl, Bohren dess., nach *A. Scheden* 116, 73.
— und Gusseisen, Zusammensetzung ders., nach *Caron*, *Frémy*, *Despretz*, *Marchand* 113, 166.
Stahlquelle zu Doberan, analys. von *Fr. Schultze* 116, 176.
Stahlwaaren, Firniss gegen Rost, nach *Conte* 116, 83.
Stassfurter Abraumsalz, nach *K. Kraut* 116 38.
— — nach *Schrader* 116, 244.
Steinkohlenleuchtgas, Schwefelkohlenstoff in dems., nach *Vogel* und *Hofmann* 113, 96.
Steinkohlentheer, Kohlenwasserstoff aus dems., nach *Schorlemmer* 115, 73.
Steinöl, Derivate dess., nach *Uelsmann* 113, 182.
Steinsalz, Zersetzung durch Gyps und Braunstein, nach *Nicklès* 116, 249.
Stickgas der atmosph. Luft, zur Gewinnung von Cyanverbindungen u. Ammoniak benutzt, nach *Marguerite* und *Sourdeval* 113, 124.
Stickoxyd, auf Brom einwirkend, nach *H. Landolt* 113, 143.
Stickstoff, Affinität zu den Metallen, nach *Geuther* und *Briegleb* 113, 163.
— in dem Ackerboden, nach *J. Pierre* 113, 129.
Stickstoff u. organ. Stoffe in den Mineralien, nach *Delesse* 113, 68.
— vermag Wasserstoff in organ. Verbindung zu substituiren, nach *Peter Griess* 114, 267.
Stickstoffgehalt der Mineralsubstanzen, nach *Delesse* 114, 82.
— angeblicher, des Roheisens, nach *Rammelsberg* 115, 23.
Stickstoffmagnesium und Affinität des freien Stickstoffs zu den Metallen, nach *Geuther* u. *Briegleb* 113, 163.
Strontian u. Baryt in Kalksteinen nachzuweisen, nach *Engelbach* 114, 249.
Strychnin-Reactionen, nach *Reese* 115, 264, 265.
Strychnin-Vergiftung, in Folge Verwechselung des Santonins mit Strychnin, nach *Neese* 113, 217.
Strychninum arsenicicum, von *Chiappero* 115, 94.
Stubenofenkitt, nach *Kreuzberg* 114, 72.
Sublimation des Salmiaks, nach *Calvert* 113, 142.
Substitution des Wasserstoffs organ. Verbindungen durch Stickstoff, n. *P. Griess* 114, 267.
Sulfhydrate des Glycerins, nach *Carius* 115, 62.
Sulfide der Alkoholradicale, nach *Carius* 115, 62.
— der Alkoholradicale mit Jodiden ders., nach *C. Linnemann* 115, 62.
Sulfokohlensäure-Aethyläther und Sulfokohlensäure-Aethylglycoläther, nach *A. Husemann* 115, 60.
Sulfuride des Eisens, Kupfers, Zinks und Calcium zu entschwefeln und den Schwefel zu gewinnen, nach *J. Brunfaut* 113, 75.
Syringin, in der Rinde von Ligustrum vulgare, von *A. Kromayer* 113, 19.

Digitized by Google

T.

Tamarinden, nach *Righini* 116, 269.
Taurin, nach *H. Kolbe* 115, 174.
Teak-, Tik- oder Tekabaumholz, indische Eiche, von *Göppert* 113, 38.
Thallium, u. *Crookes* 114, 180.
— nach *Dumas* und *Lamy* 114, 182. — 116, 253.
— Vorkommen, nach *Kuhlmann* 114, 238.
— ein Begleiter des Cäsiums u. Rubidiums in Mineralwassern, nach *Böttger* 116, 138.
— ein Begleiter des Tellurs, nach *Werther* 116, 258.
Thalliumsalze, organisch-saure, nach *F. Kuhlmann Sohn* 116, 256.
— physiolog. Wirkung ders., nach *Paulet* 116, 263.
Theïngehalt des Paraguaythees, nach *Stahlschmidt* 115, 170.
Thierkohle, Wiederbelebung, nach *Leplay* und *Cubinier* 116, 76.
Thüringer Fluss- und Quellwässer, analysirt von *A. Kromayer*, *H. Ludwig* und *Ruickoldt* 115, 193. — 116, 1.
Tinte, Entfernung vom Papier, nach *Dullo* 114, 73.
Titaneisen, nach *St. Hunt* 114, 253.
Toluol, Oxydationsproducte dess., nach *Fittig* 113, 181.
Trapa natans, Analyse ihrer Asche, von *Gorup-Besanez* 113, 95.
Traubensäure aus Mannit, nach *H. Carlet* 113, 247.
Traubenzucker, Unterscheidung von Rohrzucker durch ammoniak. Bleiessig, nach *O. Schmidt* 113, 241.
Triäthylphosphinoxyd, nach *Pebal* 115, 63.
Trianosperma ficifolia, Untersuchung der Wurzel, von *Th. Peckolt* 113, 104.
Triglycolamidsäure, nach *Heintz* 115, 66.
Trimethylamin in Chenopodium Vulvaria, nach *Dessaignes*, Abscheidung daraus, nach *Wicke* 114, 62.
Trinkwasser, Anwesenheit von kohlens. Kalk in dems. der Gesundheit nicht zuträglich, nach *Grimaud de Caux* 114, 250.
— von *Lefort* 116, 148.
— von *Felix Boudet* 116, 163.
— organ. Bestandth. dess., nach *A. Vogel* 116, 165.
Tuffsteinbol des Brohlthals, nach *Bender* 113, 213.
Tulpenholz, von *Göppert* 113, 43.
Tuquiholz aus Guyana, von *Göppert* 113, 43.

U.

Ueberchlorsäure, nach *Roscoe* 113, 149.
Ueberchlorsäureäther, nach *Roscoe* 115, 60.
Ueberchlorsaures Rubidion 113, 157.
Uebermangansaure Alkalien als Desinfectionsmittel 114, 251.
Unterphosphorigsaur. Chinin 114, 61.
— Kalk 115, 91.
Untersalpetersäure, nach *R. Müller* 113, 144.
Unverbrennliche Zeuge, nach *Versmann* u. *Oppenheim* 113, 90.
Uvitinsäure u. Uvitonsäure, nach *Finck* 115, 71.

V.

Valeral, Verbindungen dess. mit Säuren, nach *Fr. Guthrie* u. *H. Kolbe* 115, 68.
Valeriansäure, in Bernsteinsäure überführbar, nach *Phipson* 115, 70.
Vegetation, Versuche von *Stohmann*, über dies. 114, 62.
Verbrennungsprocesse geben Veranlassung zur Bildung von salpetersaurem Ammoniak; nach *Böttger* 113, 148.
Verfälschung ätherischer Oele, nach *Bolley* 115, 71.
— fetter Oele mit Rüböl zu entdecken, nach *Fr. Schneider* 114, 64.

Digitized by Google

Vergiftung durch chromsaur. Kali 113, 218.
— durch Strychnin (wegen Verwechselung mit Santonin), nach *Neese* 113, 217.
Vesuv, letzter Ausbruch dess. am 8. Decbr. 1861, nach Guiscardi, Palmieri u. Ch. St. Cl. Deville, von *C. Rammelsberg* 113, 223.
Vierzehnheiligen-Brunnenwasser, analys. von *H. Ludwig* 115, 202.
Vivianit, nach *Rammelsberg* 114, 253.
Vogelaugenholz, von *Göppert* 113, 41.
Volksheilmittel, oriental., von *Landerer* 113, 123.

W.

Wachs, Unterschied des Bienenwachses vom Pflanzenwachse, nach *Robineaud* 116, 86.
Wachspapier, Bereitung dess., nach *A. Ricker* 116, 81.
Wärme, specif., der Elemente, von *Weikardt* 113, 42.
Wärmestrahlen, Durchgang ders. durch Gase, von *Magnus* 113, 50.
Wäsche, Bleichen ders. durch Chlorkalk, nach *Sauerwein* 116, 239.
Wässer, arsenikhaltige, nach *Guyon* 113, 139.
— Gehalt ders. an Kohlensäure, Sauerstoff, Sickgas etc., nach *Lefort* 116, 148.
Wasser der Quellen vom Frauenberge bei Sondershausen, analys. von *H. Ludwig* 116, 1.
— wirkt lösend auf Blei, nach *Calvert* 113, 141.
— Reinigung dess. durch das Gefrieren, von *Robinet* 113, 137.
— Ursache seiner Farbe, nach *Wittstein* 114, 76.
— Veränderung dess. bei Aufbewahrung in grossen Behältern, nach *Coste* 113, 137.
Wasserkrug, indianischer, Sarracenia purpurea, nach *O. Berg* 114, 245.
Wasserstoffeisen, nach *Carius* u. *Wanklyn* 113, 72.
Wasserstoffgasentwickelung durch Natrium gefährlich, nach *Böttger* 113, 53.
Wasserstoffhyperoxyd, Darstellung, nach *Duprey* 116, 233.
Weilbacher Natronquellen, analys. von *R. Fresenius* 114, 275.
Weilbach, Natronquelle, analys. von *R. Fresenius* 116, 169.
Wein, umgeschlagener, nach *Béchamp* 116, 78.
Weine, Bestimmung ihres Säuregehalts, nach *Pohl* 113, 93.
Weinsäure- und Weinsteinfabrikation, nach *G. Schnitzer* 115, 266.
Weisser Präcipitat und Jod, nach *Schwarzenbach* 113, 172.
Weizenmehl, auf Roggenmehlgehalt zu prüfen 115, 95.
Wildungen, Mineralwasser, analysirt von *R. Fresenius* 116, 171.
Wismuth, höhere Oxydationsstufen dess., nach *C. Schrader* 113, 74.
— Verunreinigungen und Verfälschung dess., nach *Landerer* 116, 199.
Wismuthjodid, Doppelsalze dess., nach *Linau* 113, 167.
Wismuthoxyde, nach *Schiff* 113, 166.
Wismuthsäure, nach *Bödeker* 114, 261.
Wolframsaure Salze in Krystallen, nach *Geuther* u. *Forsberg* 113, 73.
Wood's leichtflüssiges Metall 114, 263.
Wunden, Desinficiren fauliger, brandiger, durch Blauholzextract, nach *Desmatis* 114, 63.

X.

Xanthinsäureverbindungen, nach *Hlasiwetz* 115, 63.

Z.

Zebraholz, v. *Göppert* 113, 39.
Zeuge, unverbrennlich zu

Digitized by Google

machen, nach *Versmann* und *Oppenheim* 113, 90.
Zimmtsäure ist zuweilen neben Benzoësäure in der Benzoë vorhanden, nach *Kolbe* und *Lautemann* 113, 178.
Zincum cyanatum, Darstellung dess., nach *Oppermann* 113, 174.
Zinkanstrich, Siccatif, nach *Girardin* 116, 83.
Zinnfolie, bleihaltige, nach *Baldock* 114, 68.
Zinngeschirre, Beigehalt derselben, nach *Pleischl* 114, 68.
Zinnober, grüner, nach *Vogel* 116, 74.
Zinnoberbereitung mittelst Schwefelkaliums, nach *Firmenich* 113, 173.
Zinnoxydul, Verbindung dess. mit Zinnsäure und Antimonsäure, nach *H. Schiff* 113, 72.
Zinnoxydulsalze, nach *E. Lenssen* 113, 170.
Zinnsäure, Verbindung ders. mit Zinnoxydul, nach *H. Schiff* 113, 73.
Zinnsulfid, Verhalten dess. gegen Jod 113, 169.
Zirkoniumfluorid-Verbindungen, nach *Marignac* 113, 159.
Zucker, Entdeckung dess. im Harn, nach *Bence Jones* 113, 184.
Zucker in sauren Früchten, nach *H. Buignet* 115, 162.
— Umwandlung desselben durch die Gährung, nach *Berthelot* 113, 241.
— — — in Mannit, nach *Ed. Linnemann* 115, 165.
Zuckerfabrikation, Anwendung neutraler schwefligsaurer Salze bei ders., nach *Alvaro Reynoso* 116, 75; nach *Calvert*, *Periér* und *Possoz* 116, 76.
Zuckerhaltige Flüssigkeiten zu klären, nach *Leplay* und *Cubinier* 116, 76.
Zweifach-Schwefelzinn, Verhalten gegen Jod 113, 169.

II. Literatur und Kritik.

Arzneimittel, Anleitung zur Prüfung chemischer, von *A. Duflos*; Kritik von *Geiseler* 116, 184. 264.
Berichtigung 115, 280.
Berichtigungen zur Literatur und Kritik, Archiv 1863, Märzheft 114, 192.
Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten, 1863 Nr. I, von *Mr.* 113, 276. Nr. II. 114, 277. Nr. III. 115. 277. Nr. IV. 116, 276.
Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie etc., im Jahre 1861; Kritik von *Bley* 114, 274. — 115, 82.
Derselbe für das Jahr 1862; Kritik von *Bley* 116, 264.
Deutsche Pflanzen, Führer in das Reich deutscher Pflanzen, von *M. Willkomm*; Kritik von *Löhr* 116, 186.
Erklärung der Redaction des Archivs der Pharmacie, hinsichtlich einer Abhandlung des Hrn. *Neese* in Kiew 113, 280.
Flora Columbiae, von *Karsten* 116, 267.
Flora von Nord- und Mitteldeutschland von Dr. *August Garke*. 6. Aufl., Berlin, bei Wiegand und Hampe, 1863; Kritik von Dr. *M. J. Löhr* 115, 273.
Giftbuch, deutches, von Dr. *K. F. R. Schneider*. Wittenberg, *H. Kölling*. 1861, 2. Aufl.; Kritik von Dr. *L.* 114, 91.
Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie etc., von *H. Kopp* und *H. Will*, für 1861, Giessen, F. Ricker 1862; angezeigt von Dr. *F. Geiseler* 114, 85. — 116, 184.
Kryptogamenflora von Sachsen, Oberlausitz, Thüringen und

Digitized by Google

Nordböhmen. I. Abth. Algen, Leber- und Laubmoose. Bearbeitet von Dr. *L. Rabenhorst*. Leipzig, 1863, bei E. Kummer; Kritik von *E. Hampe* 114, 89.
Dasselbe Werk; Kritik von Dr. *Löhr* 114, 272.
Löthrohrprobiren, Anleitung zum, von *Bruno Kerl* 116, 192.
Medicinalordnung, Entwurf einer M.-O. und eines Gesetzes über den Gifthandel für das Herzogthum Gotha. Ausgearbeitet vom Medicinalrath Dr. *Günther* in Zwickau. Gotha, 1862; Kritik von *L. F. Bley* 113, 186.
Mikroskopie, Beiträge zur neueren, von *Fr. Reinicke*. Dresden, bei Kuntze, 1860; Kritik von Dr. *Löhr* 113, 272.
Nueva Quinologia of Pavon, London, 1859 — 1860, von *Howard* 116, 267.
Pflanzen, Führer in das Reich der deutschen, von *Moritz Willkomm*; Kritik v. *Löhr* 116, 186.
Pharmaceutische Waarenkunde, von Dr. *Otto Berg*, 3. Aufl. Berlin, 1863, bei R. Gärtner; Kritik von *C. Rubach* 114, 188.
Pilze und Schwämme Deutschlands, von Dr. *J. Ebbinghaus*, Leipzig bei W. Bähnsch, 1863; Kritik von Dr. *Th. Husemann* 114, 190.
Quinologia, nueva, of Pavon, London, 1859 — 1863, von *Howard* 116, 267.
Schwämme, die nützlichen und schädlichen, von Dr. *Harald Othmar Lenz*, 3. Aufl., Gotha, Thienemann, 1862, Kritik von Dr. *Th. Husemann* 114, 85.
Schwämme, Anleitung zum Bestimmen der vorzüglichsten essbaren Schwämme Deutschlands für Haus und Schule, von *August Sollmann*. 1862, Hildburghausen, Kesselring; Kritik von Dr. *Th. Husemann* 115, 272.
Synopsis plantarum diaphoricarum. Systemat. Uebersicht der Heil-, Nutz- und Gift-Pflanzen aller Länder, von Dr. *David August Rosenthal*, Erlangen, bei F. Enke, 1861 und 1862; Kritik von Dr. *Löhr* 113, 264.
Toxikologie, Handbuch der, nach *van Hassell's* Handleiding, bearbeitet von Dr. med. *Th. Husemann* und Dr. phil. *A. Husemann*. Berlin, G. Reimer, 1862; Kritik von Dr. *Marmé* 113, 189.
Zeitschrift, pharmac., für Russland, von *Dragendorff* 116, 264.
Zelle, Entwickelungserscheinungen der organischen, von *H. Karsten*. Berlin, 1863; Kritik von *W.* 115, 190.

III. Autorenregister.

A.

Albers, J. F. ..... 113, 210.
Albert, C. v. ..... 115, 46.
Ammermüller ..... 116, 84.
Appian ..... 113, 140.
Artus ..... 115, 87.
Aschoff ..... 114, 76.

B.

Bacaloglio ..... 115, 88.
Baeyer, A. ..... 115, 56. 257.
Balbiani ..... 116, 182.
Baldock ..... 114, 68.
Barth, L. ..... 113, 185.
Barth, O. ..... 113, 15.
Bartling ..... 113, 87.
Barral ..... 113, 148.
Baumgarten ..... 115, 256.
Bauwel, B. van ..... 115, 176.
Béchamp 114, 169. — 116, 78.
Begemann, C. ..... 113, 1.
Beilstein ..... 115, 67.
Bell, Th. ..... 116, 72.
Bender, R. ..... 113, 213.
Benecke, G. M. R. .. 115, 175.
Berard ..... 113, 244.
Berg, O. 114, 188. 242. 245. — 116, 211.
Berthelot 113, 177. 241. — 115, 61, 81.
Besanez, Gorup.. 113, 95. 242.

Digitized by Google

Bischof ..... 116, 166.
Bley, L. F. 113, 189. 211. — 114, 98. 276. — 115, 97. — 116, 138. 147.
— und G. Bley ..... 115, 1.
— und H. Ludwig ... 113, 194.
Blondlot ..... 113, 84.
Bloxam ..... 114, 257. 260.
Bödecker 114, 261. — 115, 258.
Böhnke, C. H., genannt Reich 113, 193.
Böttger 113, 53. 148. — 114, 76. — 116, 138.
Bohlich und Roth ... 115, 96.
Bojanowsky, C. 113, 96. — 115, 183.
Bolley 113, 95. — 114, 56. — 115, 71.
Bonneville ..... 113, 82.
Boudet, F. ..... 116, 163.
Bourne ..... 113, 82.
Boussingault ..... 116, 95.
Bucco ..... 113, 75.
Briegleb ..... 113, 163.
Brock, van der ..... 114, 265.
Brunfaut, J. ..... 113, 75.
Brunner ..... 113, 67.
Braun und Bromann 115, 256.
Buignet, H. ..... 115, 162.
Bunsen 113, 155. 156. 158. — 114, 84. 177. 275.

C.

Cailletet ..... 115, 95.
Calvert ..... 113, 70. 141. 142.
Carey, Lea ..... 115, 58. 75.
Carius 113, 72. — 115, 62. 69.
Carlet, H. ..... 113, 247.
Caron ..... 113, 165, 166, 177.
Chandler ..... 114, 267.
Chevreul 113, 77. — 114, 81.
Chiappero ..... 115, 94.
Church, A. H. ..... 116, 262.
Clark ... 113, 258. — 114, 60.
Clarus ..... 115, 82. 116. 264.
Claubry, Gaulthier de 113, 68. — 116, 178.
Claus ..... 113, 135.
Clément ..... 113, 68.
Cloëz ..... 113, 60.
Condy ..... 114, 251.
Conte ..... 116, 83.
Corput, van der ..... 114, 255.
Coste ..... 113, 137.
Courdon ..... 115, 87.
Creuzburg ..... 114, 72.
Crookes ..... 114, 180.
Cruse ..... 116, 275.
Cubinier ..... 116, 76.
Cuzent ..... 115, 83.

D.

Dannecy ..... 114, 65.
Davy ..... 115, 260.
Debout ..... 113, 243.
Debray, H. 114, 1. — 116, 236.
Delesse .. 113, 68. — 114, 82.
Delffs ... 115, 80. — 116, 265.
Denzel ..... 116, 266.
Desmatis ..... 114, 63.
Désormes ... . 113, 68.
Despretz ..... 113, 77. 166.
Dessaignes ..... 114, 62.
Deville ..... 113, 53. 223. — 114, 1. — 116, 236.
Diehl, C. ..... 113, 154.
Dietzenbacher ..... 114, 170.
Divers, E. ..... 114, 250.
Dragendorff .... 115, 159. — 116, 264. 273.
Dronke, F. u. C. Zwenger 113, 247.
Drümmer ..... 116, 131.
Duflos, A... 116, 184. 240, 264.
Dufour ..... 116, 271.
Dullo .... 113, 88. — 114, 73.
Dumas.. 113, 154. — 114, 182.
Dupasquier ..... 114, 250.
Duprey ..... 114, 81.
Dusch ..... 113, 83.

E.

Ebbinghaus, J. ..... 114, 190.
Ehrenberg ..... 114, 251.
Eisenmann 114, 274. — 115, 82. — 116, 264.
Elsner ..... 114, 67. 71.
Engelbach ..... 114, 249.
Enz, J. B. ..... 116, 92.
Erdmann 114, 178. 179. 239. 262. — 115, 92.
Erdmann u. v. Uslar 113, 258.
Erlenmeyer, E. u. J. A. Wanklyn... 113, 25. — 116, 111.
Erpenbeck ..... 116, 193.
Eulenburg 114, 274. — 115, 82. — 116, 264.

F.

Feldhaus, S. 114, 33. — 116, 41. 52.
Ferrier ..... 113, 183.

Digitized by Google

Fick..... 114, 274. — 116, 264.
Field ..... 114, 266.
Finck, C..... 115, 71.
Firmenich, M..... 113, 173.
Fischer, A. ..... 113, 177.
Fittig, R. 113, 178. 181. — 115, 64.
Flechsig, R..... 113, 138.
Fleurieu ..... 115, 61.
Flückiger ..... 113, 87. 262.
Förster ..... 114, 262.
Folberth ..... 113, 83.
Forsberg..... 113, 73.
Frederking..... 116, 274.
Frémy ..... 113, 77. 166. 243.
Fresenius 113, 150. 158. — 114, 275. — 116, 169. 171. 233. 271.
Frickhinger ..... 115, 165.
Fröhde ..... 115, 85.

G.

Gannal ..... 114, 174.
Garke, A. ..... 115, 273.
Geiseler 114, 85. — 115, 97. — 116, 184. 186.
Gélis ..... 115, 164.
Gentèle..... 113, 70.
Gerhard, F..... 115, 67.
Gerves, A..... 113, 103.
Geuther 113, 73. 163. 175. — 114, 269. — 115, 64. — 116. 41. 18. 97.
Glénard u. Guillermont 113, 80.
Gibertini ..... 114, 262.
Gilm, von ..... 113, 256.
Gilmer, L. ..... 115, 165.
Girard..... 114, 173.
Girardin, J. 113, 132. 244. — 116, 83.
Göppert, H. R. 113, 35. — 114, 126. — 115, 53.
Gonnermann ..... 114, 106.
Gore, G..... 114, 174.
Gorup-Besanez, von 113, 95. 181, 242.
Gossage, W..... 116, 248. 271.
Graefe..... 113, 243.
Grandeau 113, 158. — 116, 259.
Greiss ..... 113, 257.
Griess, P..... 114, 262.
Grimaud de Caux... 114, 250.
Gronewegen..... 115, 84.
Grothe..... 115, 84.
Guibourt ..... 116, 268.
Guillermont..... 113, 79.
Guiscardi..... 113, 223.
Günther ..... 113, 186.
Guthrie, Fr..... 115, 68.
Guyon..... 113, 139.

H.

Haag, J. ..... 115, 55.
Hadelich, W..... 115, 107.
Hager 113, 88. — 115, 90. 95. — 116, 274.
Hampe, E..... 114, 91.
Hankel, W..... 114, 65.
Harcourt, Vernon ... 116, 241.
Harms, Ed. 116, 141. 143. 144.
Hauer, von ..... 113, 139.
Hayes ..... 116, 74.
Heintz, W. ..... 115, 66.
Hempel, C. W..... 114, 264.
Hesse, O. 114, 60. 169. 271. — 115, 169. 172.
Hirzel..... 114, 71.
Hlasiwetz 113, 180. 185. 254. 255.
Hofmann, A. W. 113, 96. — 115, 74.
Hoffmann, R..... 115, 260.
Hoppe, F..... 115, 179.
Houzeau..... 114, 81.
Howard, Eliot 113, 232. — 115, 249. — 116, 267.
Hoyermann, G. ..... 116, 127.
Hudson..... 114, 66.
Hunt, St. ..... 114, 253.
Husemann, A..... 115, 60.
— Th. 114, 89. 192. — 115, 273.

I.

Ihlo ..... 113, 34.

J.

Jackson, Ch. Th. ... 113, 136.
Jaffe, M..... 115, 189.
Jeanel..... 113, 84.
Jobst, J..... 114, 60.
Jodin..... 114, 166.
Jones, Bence 113, 184. — 115, 258. 260.

K.

Karsten 113, 232. 240. — 115, 190. 249. — 116, 267.
Kemper, C. 113, 9. — 115, 250. 252. — 116, 193.
Kerl, Br. ..... 116, 192.
Kessler..... 115, 88. 89.
Kestner-Scheurer ... 116, 250.
Kind, A. u. C. Zwenger 115, 171.
Kirchhoff ..... 113, 156.
Kletzinsky ..... 113, 88.

Digitized by Google

Körner, W..... 115, 132. 214.
Kolbe 113, 153, 175, 178. — 115, 68. 76. 174.
Kopp, H. u. H. Will 114, 85. — 116, 184.
Kovács, E. v. ..... 116, 178.
Kowalewsky, A..... 113, 182.
Kraft..... 115, 89.
Kraut, K. 116, 24. 36. 37. 38. 39. 40. 41.
Kromayer, A. 113, 19. — 114, 113. 219. — 115, 193.
Kuhlmann 114, 176. 248. — 116, 238. 247. 256.
Kühn..... 113, 103.
Kunheim ..... 113, 159.
Künzel ..... 116, 21.

L.

Laman ..... 113, 179.
Lamiral..... 116, 270.
Lamy... 114, 182. — 116, 253.
Landerer, X. 113, 45. 123. 125. — 114, 69. 76. — 116, 145. 197. 199. 200. 270.
Landolt, H..... 113, 143.
Laurens ..... 113, 70.
Lautemann..... 113, 178. 246.
Lea, Carey ..... 115, 58. 75.
Lefort ... 113, 84. — 116, 148.
Lemaire ..... 113, 183.
Lemoine ..... 116, 78.
Lenssen, E. 113, 170. — 116, 176.
Lenz, H. O..... 114, 85.
Lepage ..... 113, 176.
Leplay ..... 116, 76.
Leras ..... 116, 273.
Leroi..... 116, 274.
Lestelle..... 116, 250.
Laube..... 114, 76.
Liebig, J. von 113, 155. 177. — 114, 75.
Liepmann, E. ..... 113, 245.
Lightfoot ..... 113, 177.
Linau .. 113, 167. — 115, 268.
Lindau ..... 116, 93.
Linnemann 114, 270. — 115, 165.
Löffz ..... 114, 69.
Löhr 113, 272. 276. — 114, 96. 274. — 115, 276. — 116, 186, 214.
Löschner 114, 274. — 115, 82. — 116, 264.
Longuinine ..... 113, 157.
Luca, de ..... 113, 52.
Luchs 113, 151:
Ludwig, H. 113, 52. 143. 256. — 114, 1. 33. 36. 193. 259. — 115, 96. 166. 193. — 116, 1. 198.
Lunge ..... 113, 91.
Luynes, de ..... 113, 31.

M.

Magnus..... 113, 50.
Maisch, J. M..... 115, 262.
Malaguti ..... 114, 75.
Maly ..... 116, 265.
Marchand, E.... 113, 132. 166.
Marguerite..... 113, 174.
Marignac ..... 113, 159.
Marmé ..... 113, 192.
Martin 113, 178. — 114, 65. — 116, 273.
Marquardt ..... 113, 90.
Méhédin ..... 116, 251. 260.
Meidinger, H..... 114, 254.
Mendius, O..... 114, 269.
Meurer 113, 280. — 114, 280. — 115, 280. — 116, 280.
Miasnikoff ..... 113, 177.
Millon, E. 113, 145. 153. — 114, 84. — 115, 57.
Mills ..... 116, 270.
Mitscherlich..... 113, 68.
Mösmer..... 113, 179.
Montané ..... 115, 264.
Mulder ..... 116, 79.
Müller, H. 114, 83. — 115, 58.
— R..... 113, 144. 221.

N.

Napier-Draper ..... 116, 81.
Naumann ..... 114, 269.
Neese, N.... 113, 212. 217. 218.
Neubauer, C..... 115, 173.
Nicklès ..... 116, 249.

O.

Oppenheim, A.... 113, 90. 180.
Oppermann ..... 113, 174.
Ozanam ..... 115, 177.

P.

Palmieri ..... 113, 223.
Pas ..... 115, 84.
Paulet..... 116, 263.
Pauli, Ph. ..... 116, 248.
Pavon ..... 116, 267.
Payen ..... 115, 160.
— Périer, Possoz.... 116, 76.
Pebal.... 115, 63. — 116, 235.

Digitized by Google

Peckolt 113, 104. — 115, 145.
Peligot ..... 114, 166.
Pelouze 113, 177. — 114, 171.
Perrins ..... 115, 170.
Personne ..... 113, 242.
Persoz, J. 115, 59. — 116, 84.
— J. Sohn..... 115, 177.
Perutz..... 116, 88.
Pettenkofer.. ... 113, 55. 152.
Pfaundler..... 113, 256.
Pfeffer, W. ..... 113, 120.
Phipson ..... 115, 70. 90.
Pierre, Isidore ..... 113, 129.
Pilz ..... 116, 266.
Pisani ..... 113, 133.
Pleischl..... 113, 68.
Plessy, M. ..... 116, 147.
Poggiale..... 116, 148.
Pohl 113, 93. — 115, 164. — 116, 228.
Polli ..... 114, 172.
Pottinger ..... 114, 71.
Pouillet.. 113, 77. — 116, 168.
Pringsheim ..... 116, 96.
Pritchett..... 116, 268.
Provostaye, de la.... 113, 68.

R.

Rabenhorst, L. .. 114, 89. 272.
Rammelsberg, 113, 14. 223. — 114, 253. 254. 255. — 115, 11. 23. — 116, 201.
Redtenbacher ..... 114, 274.
Reese, J. J. .... 115, 264. 265.
Reich, F. ..... 115, 270.
Reinicke, Fr..... 113, 272.
Reinsch..... 115, 57.
Reveil..... 113, 81.
Reyher ..... 114, 70.
Reynoso, A. ..... 116, 75.
Riedel, J. D..... 116, 268.
Riekher 113, 154. — 114, 168.
Ricker, A. ..... 116, 81.
Rigault..... 113, 241.
Righini..... 116, 269.
Risler-Beunat..... 115, 261.
Robineaud ..... 116, 86.
Robinet..... 113, 137.
Rochleder ..... 116, 266. 269.
Röders, E. ..... 116, 29.
Roscoe.. 113, 149. — 115, 60.
Rose, A..... 113, 68.
— H. 113, 135. — 114, 163. — 116, 194.
Rosenthal, D. A..... 113, 264.
Roth, M..... 114, 68.
Roussin ..... 115, 76. 78.
Rubach, C. ..... 114, 190.
Ruickoldt..... 115, 205.

S.

Salm-Horstmar ..... 114, 63.
Sarzeau..... 113, 139.
Sauerwein ..... 116, 168. 239.
Schacht, J. E..... 114, 118.
Scheden, A..... 115, 73.
Scherzer..... 116, 268.
Scheurer-Kestner 115, 75. — 116, 250.
Schiff, H.... 113, 72. 73. 166. 171. — 114, 261.
Schlienkamp ..... 116, 126.
Schlösing ..... 116, 238.
Schlun, Fr. ..... 116, 24.
Schmidt, O..... 113, 241.
Schmitt.. 113, 175. — 115, 76.
Schneider..... 115, 261.
— F..... 114, 64.
— G. 114, 274. — 115, 82.
— R. 113, 168. 169. — 114, 91.
Schnitzer, G. 115, 266. — 116, 91.
Schönbein 113, 61. — 115, 259. — 116, 236.
Schorlemmer, C. .... 115, 73.
Schrader, C. 113, 74, 246. — 114, 176. — 116, 244.
Schrauf, A. ..... 116, 263.
Schröder ..... 113, 83. —
Schroff ..... 116, 271.
Schulze, Fr. 113, 64, 65. — 116, 176.
Schuppe ..... 116, 273.
Schützenberger ..... 113, 78.
Schwarz, H. 113, 151. — 115, 91. — 116, 71.
Schwarzenbach 113, 172. — 114, 61.
Seekamp..... 115, 65.
Serullas ..... 113, 85.
Setterberg..... 114, 255.
Sillo..... 115, 269.
Simmler ..... 116, 79.
Smith, Laurence..... 114, 61.
Solbrig ..... 116, 275.
Sollmann ..... 115, 272.
Sourdeval, de ..... 113, 174.
Spence, P. 115, 271. — 116, 74.
Spruce..... 116, 268.
Stahlschmidt..... 115, 86. 170.
Stein ... 113, 256. — 116, 54.

Digitized by Google

Steward ..... 116, 233.
Stockes ..... 113, 257.
Stohmann, F..... 114, 62.
Strache..... 113, 51.
Strecker, A..... 113, 247. — 115, 58. 169. 171. 174. 257.
Strolba, Fr..... 114, 175.
Surmay..... 113, 77.

T.

Taylor..... 113, 89.
Tempsky..... 116, 67.
Thiel..... 113, 63.
Toussaint, J. F..... 115, 65.

U.

Ubaldini..... 113, 63.
Uelsmann, H.... 113, 182. — 114, 172.
Uslar, von ..... 113, 258.

V.

Versmann..... 113, 90.
Virchow 114, 274. — 115, 82. — 116, 264.
Vogel 113, 96. — 116, 74. 80. 87, 165.
Volhard'..... 115, 174. 255.
Vry, de 113, 246. — 116. 267.

W.

Wagner, R. 113, 242, 260. — 115, 80. 89. 91. — 116, 265.
Wanklyn ..... 113, 72.
Wanklyn, J. A. u. E. Erlenmeyer 113, 25. — 116, 111.
Weikart..... 113, 47.
Weltzien..... 113, 68.
Weppen ..... 116, 145.
Werther ..... 116, 258.
Wicke..... 114, 62.
Wigand..... 115, 192, 225.
Wiggers 115, 82. 84. — 116, 264.
Wildenstein..... 116, 239.
Will, H. ..... 115, 132, 214.
— u. H. Kopp... 114, 85. — 116, 184.
— u. W. Körner 115, 132. 214.
Willkomm, M..... 116, 186.
Willms ..... 116, 251.
Wittstein 113, 116. — 114, 76. 176. 227. — 115, 26. 43. 178. — 116, 77. 81. 177.
Wöhler 113, 163. — 114, 252. — 115, 85. 268. — 116, 178.
Wood, B..... 114, 263.
Wonfor, W. F..... 115, 58.

Z.

Zeyer, W. J. ... 114, 256. — 116, 92.
Zwenger, C. u. F. Dronke 113, 247.
— u. A. Kind..... 115, 171.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06441 4785

Digitized by Google